

1914.

LIBRARY
MICHIGAN STATE NORMAL
COLLEGE

No. 4.

ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. G. GREN, L. W. GILBERT, J. C. FOCKENDORFF, G. v. E. WIEDERMAN, P. BRUNN.

VIERTE FOLGE.

Band 43. Heft 4.

DER GANZEN REIHE 340. BANDES 4. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT.

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1914.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 13.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M. Porto für die direkte Zusendung im Inlande 3.—, nach dem Auslande 7.50.

(Ausgegeben am 17. Februar 1914.)

Inhalt.

	Seite
1. J. Zenneck. Die Entstehung der Schwingungen bei der Lichtbogenmethode	481
2. H. Hörig. Über die elektromotorische Kraft im Temperaturgefälle eines Metalls. Versuche an Silber und Nickel. (Hiervu Taf. VI)	525
3. Harry C. Jones und J. Sam. Guy. Eine quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren von Lösungen mittels des Radiomikrometers	555
4. G. Wietzel. Das thermoelektrische Verhalten der Metalle bei tiefen Temperaturen	605
5. M. Milankovitch. Zur Theorie der Strahlenabsorption in der Atmosphäre	628
6. C. W. Oseen. Über die Möglichkeit ungedämpfter Schwingungen nach der Maxwell-Lorentzschen Theorie und über die Plancksche Strahlungstheorie	639
7. P. Ludewig. Die elektrischen Bedingungen beim Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum	652

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Würzburg, Pleicherring 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 43.

1. Die Entstehung der Schwingungen bei der Lichtbogenmethode; von J. Zenneck.

Während es auf dem Gebiet der elektrischen Schwingungen kaum eine Erscheinung gibt, über die eine so zahlreiche Literatur existiert, wie über die Lichtbogenschwingungen im stationären Zustand, ist der *Anfangszustand* dieser Schwingungen, die Zeit, in der sie erst in Entstehung begriffen sind, nur wenig untersucht worden. Einige Versuche von H. Th. Simon,¹⁾ ferner einige theoretische Betrachtungen von W. Duddell, W. Kaufmann, G. W. Nasmyth, S. Maisel, E. Riecke, G. Granqvist,¹⁾ die sich entweder auf Schwingungen unendlich kleiner Amplitude beschränken oder den experimentell festgestellten Eigenschaften des Lichtbogens nicht vollkommen gerecht werden, sind das wichtigste, was ich habe finden können. Wenn ich mich mit dieser Frage beschäftigte, so geschah es, weil ich mir davon Aufklärung versprach über einige Punkte, die sich bei Betrachtung des stationären Zustandes nicht mit genügender Klarheit ergeben.

§ 1. Voraussetzungen und Ansatz.

a) Die Anordnung, auf die sich das folgende bezieht, ist die übliche von Fig. 1, in der M die Gleichstromquelle bezeichnet.

Die Speiseleitung soll das Kaufmannsche Kriterium der Stabilität befriedigen. Es sollen ferner die in ihr enthaltene Selbstinduktion L_g und ihr Widerstand R_g so groß sein, daß

1) W. Kaufmann, Ann. d. Phys. 2. p. 158. 1900; W. Duddell, Electrician 46. p. 269, 310. 1900; S. Maisel, Phys. Zeitschr. 6. p. 88. 1905; H. Th. Simon, Phys. Zeitschr. 7. p. 433. 1906; Elektrotechn. Zeitschr. 28. p. 295, 314. 1907; Jahrb. d. drahtl. Tel. 1. p. 16 ff. 1907; E. Riecke, Göttinger Nachr. (Math.-physik. Klasse) p. 253. 1907; G. Granqvist, Nova acta Soc. Upsaliensis. 4. Serie. 1. 1907; G. W. Nasmyth, Jahrb. d. drahtl. Tel. 5. p. 269, 367. 1913.

1. der Wechselstrom J im Kondensatorkreis nicht mit merklicher Amplitude durch die Speiseleitung, sondern mit voller Amplitude durch den Lichtbogen hindurchgeht: eine Dämpfung der Schwingungen durch Energieverluste in der Speiseleitung sei also ausgeschlossen,

2. der Strom J_g in der Speiseleitung als konstant betrachtet werden darf, wobei ich mir der prinzipiellen Bedenken gegen diese zweite Annahme wohl bewußt bin.

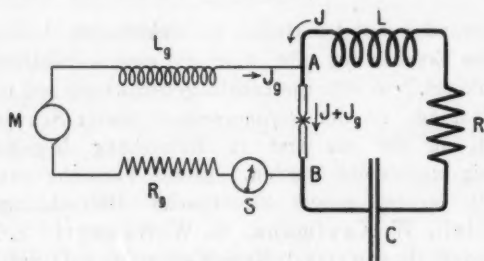


Fig. 1.

Der Energieansatz für die Anordnung von Fig. 1 ergibt:

$$(1) \quad -d\left(\frac{1}{2} C V_c^2 + \frac{1}{2} L J^2\right) = J^2 R dt + J V dt.$$

(V_c = Spannung am Kondensator C , V = Spannung zwischen A und B Fig. 1.)

b) Da V eine äußerst komplizierte Funktion von J ist, so stößt eine vollständige Integration der Gleichung (1) auf erhebliche Schwierigkeiten. Für die im folgenden zu besprechenden Fragen ist nun der Stromverlauf während einer Periode nur von sekundärem Interesse; es genügt die Änderung der Amplitude von Periode zu Periode zu kennen. *Verzichtet man von vornherein auf die Darstellung der Vorgänge während einer Periode, so kann man auch von der Energieumsetzung während einer Periode absehen; es genügt, ihr Ergebnis am Ende jeder Periode zu wissen.* Zieht man aber nur diese in Betracht, so läßt sich die Gleichung (1) in eine Form bringen, die eine bequeme Integration auch für sehr komplizierte Charakteristiken gestattet.

Die Spannung am Kondensator möge darstellbar sein durch eine Beziehung

(2) $V_c = V_g - \Phi_{(t)} \{a_1 \sin(\omega t + \alpha_1) + a_2 \sin(2\omega t + \alpha_2) + \dots\}$,
 worin V_g die Gleichstromkomponente dieser Spannung be-
 zeichnen soll. Dann ist J , der Strom im Kondensatorkreis,
 von der Form:

$$J = C \Phi_{(t)} \{\omega a_1 \cos(\omega t + \alpha_1) + 2\omega a_2 \cos(2\omega t + \alpha_2) + \dots\} \\
 + C \frac{\partial \Phi_{(t)}}{\partial t} \{a_1 \sin(\omega t + \alpha_1) + a_2 \sin(2\omega t + \alpha_2) + \dots\}.$$

Als Anfang einer Periode soll nun gelten der Zeitpunkt
 $t = t_0$, in dem

$$V_c = V_g$$

oder

$$a_1 \sin(\omega t + \alpha_1) + a_2 \sin(2\omega t + \alpha_2) + \dots = 0$$

ist. Der Wert, den J in diesem Moment besitzt,

$$(3) J = J_0 = C \omega \Phi_{(t)} \{a_1 \cos(\omega t + \alpha_1) + 2a_2 \cos(2\omega t + \alpha_2) + \dots\}$$

heiße die Amplitude von J in dem betrachteten Zeitpunkt.

In demselben Moment t_0 ist die elektrische Energie im
 Kondensatorkreis

$$\frac{1}{2} C V_c^2 = \frac{1}{2} C V_g^2.$$

Eine Periode später (zur Zeit $t_0 + T$) ist wieder $V_c = V_g$
 und demnach die elektrische Energie wieder $= \frac{1}{2} C V_g^2$. Die
 Änderung der elektrischen Energie während der betrachteten
 Periode ist also $= 0$. Die magnetische Energie ist in dem
 Moment $t = t_0$

$$= \frac{1}{2} L J_0^2,$$

eine Periode später ($t = t_0 + T$)

$$= \frac{1}{2} L J_0^2 + \frac{1}{2} L \cdot \delta(J_0^2),$$

wenn die Änderung von J_0^2 während der betrachteten Periode
 $= \delta(J_0^2)$ gesetzt wird.

Bildet man demnach für den Zeitraum der betrachteten
 Periode der Energieumsetzung nach Gleichung (1)

$$-\int_{t_0}^{t_0+T} d\left(\frac{1}{2} C V_c^2 + \frac{1}{2} L J_0^2\right) = \int_{t_0}^{t_0+T} J^2 R dt + \int_{t_0}^{t_0+T} J V dt,$$

so folgt daraus nach dem oben Ausgeführten

$$\frac{1}{2} L \delta(J_0^2) = -\int_{t_0}^{t_0+T} J^2 R dt - \int_{t_0}^{t_0+T} J V dt.$$

Da die kürzeste Zeit, die uns im folgenden noch interessiert, die Periode ist, so können wir sie als unser „Zeitelement“ betrachten, und es soll, um das zum Ausdruck zu bringen, T durch δt ersetzt, und die obenstehende Gleichung in der Form

$$(4) \quad \frac{1}{2} L \cdot \delta(J_0^2) = - \left[\frac{R}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} J^2 dt + \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} J V dt \right] \delta t$$

geschrieben werden.

c) Die genaue Auswertung der Integrale setzt die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs von J voraus. Aber die Verhältnisse werden erheblich einfacher, wenn man sich auf solche Vorgänge beschränkt, bei denen die Änderung der Amplitude J_0 nicht extrem rasch erfolgt. Dann bleibt

$$(5) \quad \frac{\delta J_0}{J_0} \ll 1$$

(δJ_0 = Änderung der Amplitude während einer Periode) und man kann ohne erheblichen Fehler bei der Auswertung der Integrale die Amplitude J_0 während jeder Periode als konstant betrachten. Das soll im folgenden geschehen.

Für den Fall, daß auch noch die Kondensatorspannung sinusförmig, also (vgl. Gleichung (2))

$$(6) \quad V_c = V_g - \Phi(t) \sin \omega(t - t_0)$$

und demnach unter den gemachten Voraussetzungen annähernd

$$(7) \quad J = J_0 \cos \omega(t - t_0)$$

ist und geht Gleichung (4) über in:

$$(8) \quad \frac{1}{2} L \cdot \delta(J_0^2) = - \frac{R}{2} J_0^2 \cdot \delta t - \left[\frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} J V dt \right] \delta t.$$

1) Denkt man sich $\Phi(t)$ Gleichung (2) während der betrachteten Periode durch eine Exponentialfunktion $A e^{-\frac{b}{T}t}$ dargestellt, so bedeutet die Annahme $\delta J_0/J_0 \ll 1$ dasselbe wie $b \ll 2\pi$. Es ist dies also dieselbe Annahme, welche in der Theorie der elektrischen Schwingungen ganz allgemein gemacht wird.

§ 2. Die statische Charakteristik.

Die statische Charakteristik des Gleichstrombogens wird im allgemeinen in der Form angenommen

$$V = a + \frac{b}{J_g + J},$$

wenn $J_g + J$ der Bogenstrom und V die Bogenspannung ist. In dem Fall, mit dem wir es im folgenden zu tun haben, verschwindet die Ionisation zwischen den Elektroden auch dann nicht vollkommen, wenn der Bogenstrom $J_g + J = 0$ ist. Es

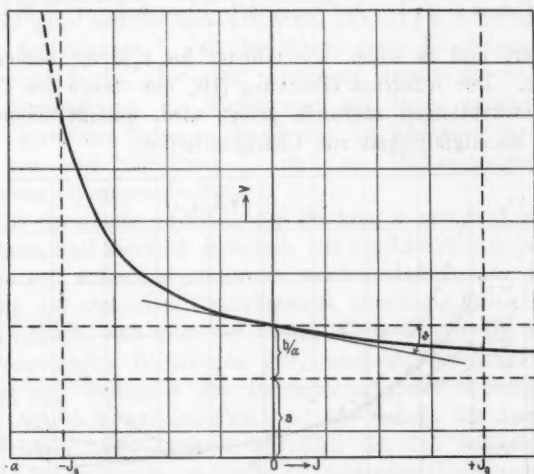


Fig. 2.

wird deshalb für $J_g + J = 0$ V weder unendlich, noch auch gleich der, im Vergleich zur Bogenspannung außerordentlich viel höheren Entladungsspannung, sondern V erhält für $J + J_g = 0$ einen Wert (Zündspannung), der nicht sehr viel höher ist als derjenige bei brennendem Bogen. Man wird unter diesen Umständen die Gleichung oben zweckmäßig ersetzen durch eine Beziehung der Form (Fig. 2)

$$V = a + \frac{b}{c + J_g + J} = a + \frac{b}{\left(\alpha + 1 + \frac{J}{\alpha}\right)}$$

oder die Reihe

$$(9) \quad V = a + \frac{b}{\alpha} \left[1 - \frac{J}{\alpha} + \frac{J^2}{\alpha^2} - \frac{J^3}{\alpha^3} + \frac{J^4}{\alpha^4} \dots \right],$$

worin

$$\alpha = c + J_g$$

und c eine stets positive GröÙe bedeutet.

Um die Gültigkeit der folgenden Betrachtungen nicht auf diese spezielle Charakteristik zu beschränken, soll der Ausdruck Gleichung (9) zu

$$(10) \quad V = a + b \left[1 - b_1 \left(\frac{J}{\alpha} \right) + b_2 \left(\frac{J}{\alpha} \right)^2 - b_3 \left(\frac{J}{\alpha} \right)^3 + b_4 \left(\frac{J}{\alpha} \right)^4 \right]$$

erweitert und es sollen alle Glieder bis $b_4(J/\alpha)^4$ beibehalten werden. Der Ausdruck Gleichung (10), der damit den folgenden Betrachtungen zugrunde gelegt wird, umfaßt schon eine große Mannigfaltigkeit von Charakteristiken.

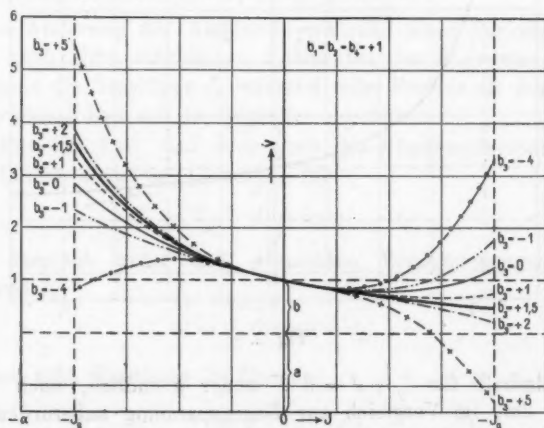


Fig. 3.

In Gleichung (10) bestimmt die GröÙe a die Lage der J -Achse; eine Änderung von a bedeutet also nur eine Parallelverschiebung der Charakteristik längs der V -Achse, keine Änderung in der Form der Charakteristik. Von dem Koeffizienten b_1 hängt die Neigung der Kurve im Punkte $J = 0$ ab, so zwar daß

$$(11) \quad \operatorname{tg} \vartheta = - \frac{\partial V}{\partial J} = \frac{b b_1}{a}$$

ist (Fig. 2). In welcher Weise die Größe des Koeffizienten b_3 , auf den es im folgenden besonders ankommt, die Form der Charakteristik beeinflusst, zeigen die Kurven von Fig. 3¹⁾, in denen a , b und b_1 denselben Wert besitzen.

§ 3. Die Vorgänge bei Gültigkeit der statischen Charakteristik.

a) Beim Entstehen der Schwingungen ist zuerst J_0 sehr klein, jedenfalls kleiner als J_g , d. h. es müssen zuerst stets Schwingungen erster Art entstehen, bei denen der Bogen niemals ganz zum Erlöschen kommt. Es ist bei Schwingungen erster Art bekannt,²⁾ daß der Strom J im Kondensatorkreis zwar nicht genau, aber sehr annähernd sinusförmig ist. Man zieht demnach nur die Konsequenz aus dieser experimentell sicher gestellten Tatsache, wenn man im folgenden für J den Ausdruck von Gleichung (7) und als Differentialgleichung Gleichung (8) zugrunde legt.

Die Spannung zwischen den Punkten A und B (Fig. 1) ist in diesem Fall merklich identisch mit der Lichtbogen-Spannung und es soll vorerst angenommen werden, daß für sie die Beziehung der statischen Charakteristik Gleichung (10) gilt.

Dadurch, daß man von einem Werte für V , der nur für den brennenden Lichtbogen gilt, ausgeht, beschränkt man vorerst die Gültigkeit der Betrachtungen auf Schwingungen erster Art, d. h. auf den Fall $J_0 < J_g$. Sobald die Amplitude der Schwingungen so groß geworden ist, daß Schwingungen zweiter Art entstehen, verlieren die folgenden Gleichungen ihre Gültigkeit; bei Schwingungen zweiter Art ist ja der Bogen während endlicher Zeiten erloschen und es gelten für die Spannung zwischen den Punkten A und B ganz andere Beziehungen als für die Spannung am brennenden Lichtbogen.

b) Unter den Voraussetzungen von a) wird (vgl. Gleichung (8)):

1) Bei den Zahlenangaben für die Größen b_1 , b_2 usw. ist als Längeneinheit der Ordinaten gedacht die Strecke, die in den Figuren mit b bzw. b' bezeichnet ist. — Als Widerstand R des Kondensatorkreises ist stets der Gleichstromwiderstand der Strombahn angegeben.

2) A. Blondel, *Ecl. él.* 44. p. 41 ff., 81 ff. 1905.

$$(12) \quad \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} J V dt = -\frac{1}{2} \frac{b b_1}{a} J_0^2 - \frac{3}{8} \frac{b b_3}{a^3} \cdot J_0^4$$

und Gleichung (8) erhält die Form:

$$(13) \quad L \cdot \delta(J_0^2) = \left[\left(\frac{b b_1}{a} - R \right) J_0^2 + \frac{3}{4} \cdot \frac{b b_3}{a^3} \cdot J_0^4 \right] \delta t.$$

Schon aus dieser Form der Gleichung, aus dem Umstand, daß in ihr das Glied a von Gleichung (10) fehlt, folgt, daß die Vorgänge bei Entstehung der Schwingungen sich nicht ändern, wenn die Charakteristik ohne Formänderung parallel zur V -Achse verschoben wird.

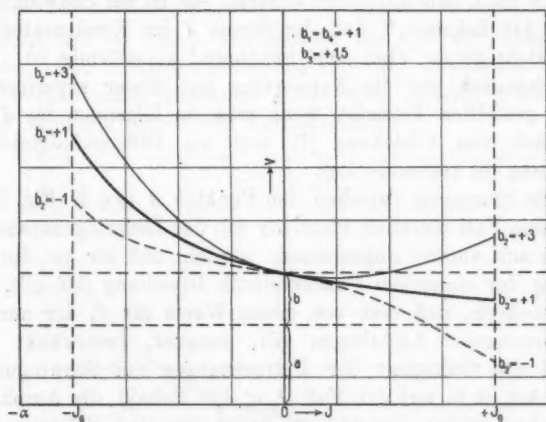


Fig. 4.

Da auch die Koeffizienten b_2 und b_4 aus Gleichung (10) verschwunden sind, so muß bei den drei Charakteristiken von Fig. 4 und ebenso denjenigen von Fig. 5, die sich nur durch die Werte von b_2 und b_4 unterscheiden, die Entstehung der Schwingungen in genau derselben Weise vor sich gehen, so verschieden auch ihre Gestalt ist. Die Einflußlosigkeit der Koeffizienten b_2 und b_4 erklärt sich dadurch, daß die Verminderung des Abfalles, den diese Koeffizienten — bei positivem Wert — auf der Seite der positiven J hervorrufen, kompensiert wird durch die Steigerung des Abfalles, den sie auf der Seite der negativen J zur Folge haben.

c) Die Gleichung (13) ist für $J_0^2 = x$ von der Form

$$\frac{L \delta x}{x(g + h x)} = \delta t.$$

Wendet man darauf, wozu man alles Recht hat, die Regeln der Integralrechnung an, so erhält man:

$$(14) \quad \frac{J_0}{\alpha} = \frac{\frac{A}{\alpha} \cdot e^{\frac{\operatorname{tg} \vartheta - R}{2L} t}}{\sqrt{1 + q \left(\frac{A}{\alpha}\right)^2 \left[1 + e^{\frac{\operatorname{tg} \vartheta - R}{L} t}\right]}},$$

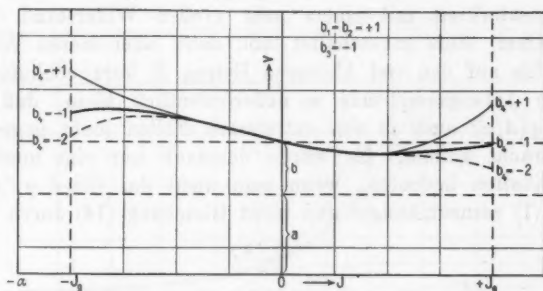


Fig. 5.

worin nach Gleichung (11) $\operatorname{tg} \vartheta = b b_1 / \alpha$ gesetzt, unter A die Anfangsamplitude verstanden und die Abkürzung

$$(15) \quad q = \frac{3}{4} \frac{\frac{b b_1}{\alpha}}{\operatorname{tg} \vartheta - R}$$

gebraucht ist.

Die Gleichung sagt vor allem folgendes aus: Wenn durch irgend eine Gleichgewichtsstörung Schwingungen ganz kleiner Amplitude erzeugt werden, so wächst die Amplitude derselben nur dann an, wenn

$$1. \operatorname{tg} \vartheta > 0, \text{ also } \frac{\partial V}{\partial J} < 0,$$

d. h. die Charakteristik fallend ist,

$$2. R < |\operatorname{tg} \vartheta|$$

ist. Man erhält also die bekannten *Duddellschen Bedingungen*. Die Vorgänge interessieren uns im folgenden nur, wenn diese Bedingungen befriedigt sind. Das sei stets vorausgesetzt.

d) Der Verlauf der Amplitude hängt nach Gleichung (14) ab einerseits von dem Verlauf der Charakteristik ($\operatorname{tg} \vartheta$, b_1 , b_3 , α), andererseits von den Konstanten R und L des Kondensatorkreises, außerdem aber auch noch von der Größe der Anfangsamplitude A . Das letztere trifft um so mehr zu, je mehr das Glied $q(A/\alpha)^2$ gegen (1) in Betracht kommt, ohne daß freilich durch dieses Glied, wie Gleichung (14) ohne weiteres zeigt, der Charakter des Amplitudenverlaufes geändert würde.

Wenn man die Schwingungen so entstehen läßt, wie es bei den Versuchen tatsächlich der Fall war, daß man den Kondensatorkreis mit einem sehr großen Widerstand (über 1000 Ohm) stets angeschaltet läßt, dann aber diesen Widerstand bis auf den viel kleineren Betrag R kurz schließt, so ist die Anfangsamplitude so außerordentlich klein, daß das Glied $q(A/\alpha)^2$ auch in den extremsten Fällen nicht gegen (1) in Betracht kommt. Es würde demnach nur eine unnötige Komplikation bedeuten, wenn man nicht das Glied $q(A/\alpha)^2$ gegen (1) vernachlässigte und nicht Gleichung (14) durch

$$(16) \quad \frac{J_0}{\alpha} = \frac{\frac{A}{\alpha} \cdot e^{\frac{\operatorname{tg} \vartheta - R}{2L} \cdot t}}{\sqrt{1 - q \left[\frac{A}{\alpha} \cdot e^{\frac{\operatorname{tg} \vartheta - R}{2L} \cdot t} \right]^2}}$$

ersetzte.

e) Nach dieser Gleichung hängt die *Geschwindigkeit*, mit welcher der ganze Vorgang sich abspielt, ab von dem Koeffizienten $(\operatorname{tg} \vartheta - R)/2L$: sie ist also unter sonst gleichen Umständen um so kleiner, je größer der Selbstinduktionskoeffizient L des Kondensatorkreises und je näher der Widerstand R desselben dem „kritischen“ Werte

$$(17) \quad R = \operatorname{tg} \vartheta \quad (\text{vgl. c})$$

liegt.

Die *Form* der Amplitudenkurve ist verschieden, je nachdem der Koeffizient b_3 in der Gleichung (10) für die Charakteristik und damit auch die Größe q in Gleichung (16) positiv oder negativ ist.

Ist q *positiv*, so steigt die Amplitude unbegrenzt d. h. unter den vorliegenden Bedingungen mindestens bis zu

Schwingungen zweiter Art ($J_0 = J_g$) an. Stationäre Schwingungen erster Art sind also in diesem Fall nicht möglich. Die Amplitudenkurve weicht um so weniger von der Exponentialkurve

$$\frac{J_0}{\alpha} = \frac{A}{\alpha} \cdot e^{\frac{\tan \varphi - R}{2L} \cdot t}$$

(vgl. Fig. 6, Kurve $q = 0$) ab, je kleiner q ist. Für größere Werte von q verläuft der erste Teil des Anstiegs ebenfalls exponentiell, der zweite Teil ist aber um so steiler, je größer q ist¹⁾ (vgl. Fig. 6, Kurven $q = 1$, $q = 10$, $q = 100$).

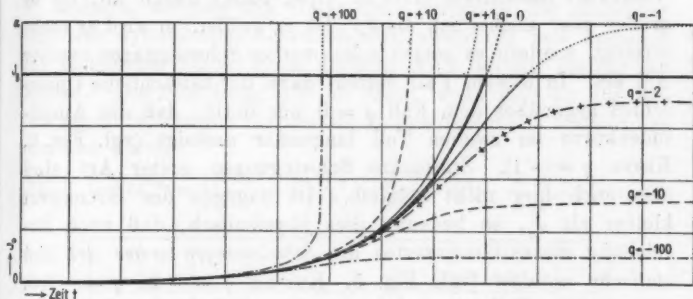


Fig. 6.

Bei vorgegebenem Widerstand R äußert sich demnach der Einfluß der Charakteristik in der Weise, daß der erste Teil des Anstiegs bedingt ist durch ihre Neigung φ im Punkte $J = 0$: je stärker sie ist, um so rascher erfolgt, wie zu erwarten war, der Anstieg. Der zweite Teil des Anstieges dagegen erfolgt um so steiler, je kleiner $\tan \varphi$ und je größer b_0 ist.

Bei vorgegebener Charakteristik hängt die Form des Anstieges von der Größe des Widerstandes R im Kondensatorkreis ab, allerdings nur sehr wenig, so lange dieser klein ist, gegen den kritischen Widerstand $R = \tan \varphi$, aber sehr stark, wenn er sich diesem nähert. Dann wird aber die Verlangsamung des Anstieges, den ein großer Widerstand im ersten

1) Es soll dahingestellt bleiben, ob für diesen steilen Teil des Anstieges die Voraussetzung Gleichung (5) erfüllt und damit Gleichung (16) noch gültig ist.

Teil der Amplitudenkurve hervorruft (vgl. oben), teilweise kompensiert durch die Beschleunigung des Anstieges, den ein großes R im zweiten Teil des Anstieges zur Folge haben muß.

Ist q negativ, so strebt die Amplitude stets einem endlichen Grenzwert

$$(18) \quad \frac{J_{\max}}{\alpha} = \frac{1}{\sqrt{-q}}$$

zu, der um so größer ausfällt, je kleiner q ist. Ob dieser Grenzwert tatsächlich erreicht wird, hängt davon ab, ob er größer oder kleiner ist, als J_g . Ist er größer, so wird er nicht erreicht, sondern es setzen schon vorher Schwingungen zweiter Art ein. In diesem Fall besteht dann der tatsächliche Unterschied gegenüber dem Fall $q = 0$ nur darin, daß die Amplitudenkurve im zweiten Teil langsamer ansteigt (vgl. Fig. 6, Kurve $q = -1$). Stationäre Schwingungen erster Art sind also auch hier nicht möglich. Ist dagegen der Grenzwert kleiner als J_g , so bedeutet dies physikalisch, daß nach Erreichung dieses Grenzwertes die *Schwingungen erster Art sich stationär erhalten* (vgl. Fig. 6, Kurven $q = -2$, $q = -10$, $q = -100$). Bedingung dafür ist also, daß in der Gleichung für die Charakteristik der Koeffizient b_3 negativ ist.

Die *Form der Amplitudenkurve* ist in ihrem ersten Teil wieder praktisch identisch mit der Exponentialkurve $q = 0$, in ihrem zweiten Teil dagegen steigt sie langsamer an und zwar um so langsamer und zu einem um so niedrigeren Grenzwert, je größer q ist.

Bezüglich der Bedeutung des *Widerstands* R für den Verlauf der Amplitudenkurve gilt für den ersten Teil der Kurve genau dasselbe wie bei positivem q . Im zweiten Teil der Kurve ist aber der Einfluß ein ganz anderer. Hier wird der Anstieg der Amplitude um so weniger steil, je mehr sich der Widerstand dem kritischen Werte nähert, und während dort der Grenzwert, der mindestens erreicht wurde ($J_0 = J_g$), von der Größe des Widerstandes unabhängig war, ist hier der stationäre Wert der Amplitude in hohem Maß durch den Widerstand bedingt und zwar um so kleiner, je größer der Widerstand ist.

§ 4. Die Vorgänge bei dynamischen Charakteristiken.

Die dem vorigen Paragraphen zugrunde gelegte Annahme, daß für die Abhängigkeit der Bogenspannung vom Strom die statische Charakteristik maßgebend sei, trifft bekanntlich nicht zu. Tatsächlich entspricht demselben Bogenstrom bei ansteigendem Strom ein anderer Wert der Spannung als bei fallendem Strom¹⁾: an Stelle der statischen Charakteristik gilt die *dynamische*.

Man kann dem dadurch Rechnung tragen, daß man zu dem V , das der statischen Charakteristik entspricht, ein Glied V' addiert, welches den Unterschied zwischen der statischen und der dynamischen Charakteristik ausdrückt und demnach für steigenden Strom einen anderen Wert besitzt, als für fallenden. Die Gleichung (13) ist dann, wenn man an der Annahme sinusförmigen Stroms im Kondensatorkreis festhält, zu ersetzen durch:

$$(19) \quad L \cdot \delta(J_0^2) = \left[\left(\frac{b b_1}{\alpha} - R \right) J_0^2 + \frac{3}{4} \frac{b b_2}{\alpha^2} J_0^4 - \frac{2}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} J V' dt \right] \delta t.$$

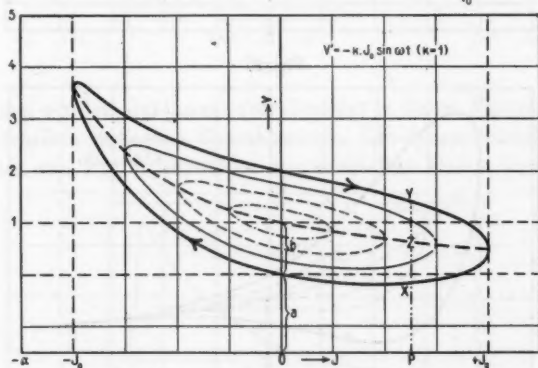


Fig. 7.

a) Unter Umständen tritt dadurch gar keine Änderung der Vorgänge ein, dann nämlich, wenn

$$\int_{t_0}^{t_0+T} J V' dt = 0$$

1) A. Blondel, Ecl. él. 44. p. 41 ff., 81 ff. 1905; H. Th. Simon, Phys. Zeitschr. 7. p. 483. 1906.

ist. Das trifft stets dann zu, wenn die Werte von V für zu- und abnehmenden Strom — oder wie ich im folgenden der Einfachheit halber sagen will, für den oberen und unteren

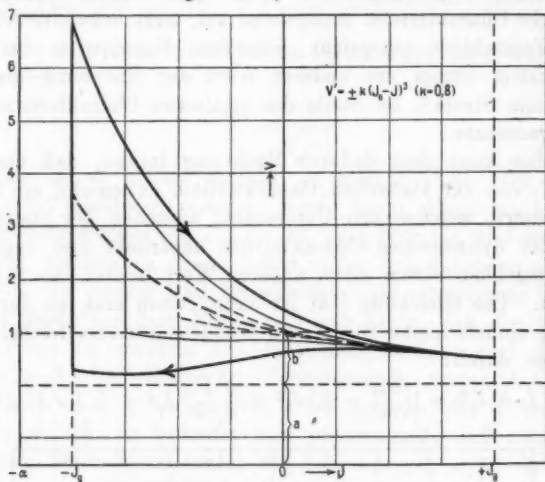


Fig. 8.

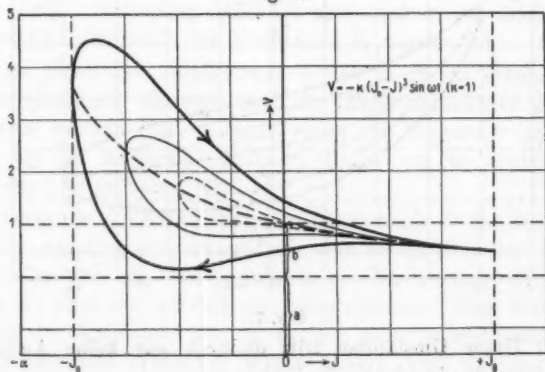


Fig. 9.

Teil der Charakteristik — sich nur durch das Vorzeichen unterscheiden.

So sind die dynamischen Charakteristiken der Figg. 7, 8, 9, welche durch die Beziehungen

Fig. 7: $V' = -\pi J_0 \sin \omega(t - t_0)$,

Fig. 8: $V' = \pm \pi (J_0 - J)^3$,

Fig. 9: $V' = -\pi (J_0 - J)^3 \sin \omega(t - t_0)$

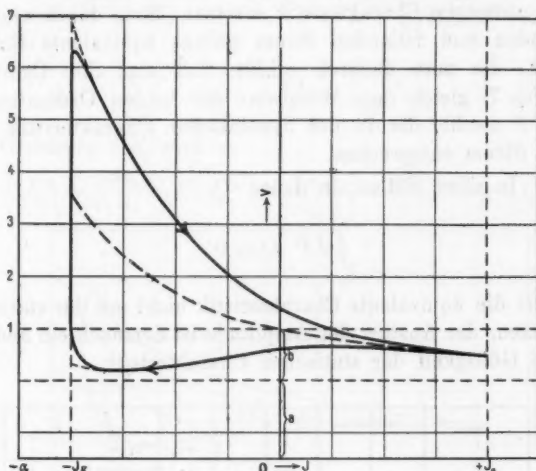


Fig. 10.

erhalten wurden, durchaus äquivalent der in diesen Figuren stark gestrichelten statischen Charakteristik. Die dynamische Charakteristik von Fig. 8 ist wieder aus demselben Grund äquivalent

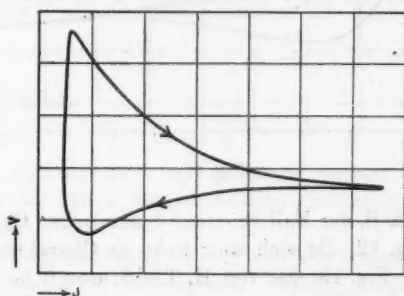


Fig. 11.

derjenigen von Fig. 10 und diese besitzt schon ganz den Charakter wie die dynamische Charakteristik Fig. 11, die

H. Th. Simon¹⁾ für langsame Schwingungen aus oszillographischen Aufnahmen von Strom und Spannung abgeleitet hat.

Umgekehrt läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß man jede dynamische Charakteristik ersetzen kann durch eine für steigenden und fallenden Strom gültige äquivalente Charakteristik, die man dadurch erhält, daß man ihre Ordinaten PZ (Fig. 7) gleich dem Mittelwert der beiden Ordinaten PX und PY macht, die in der dynamischen Charakteristik demselben Strom entsprechen.

b) In allen Fällen, in denen

$$\int_{t_0}^{t_0+T} J V' dt \cong 0$$

ist, fällt die äquivalente Charakteristik nicht mit der statischen zusammen, der Anstieg der Amplitude ist demnach ein anderer, als bei Gültigkeit der statischen Charakteristik.

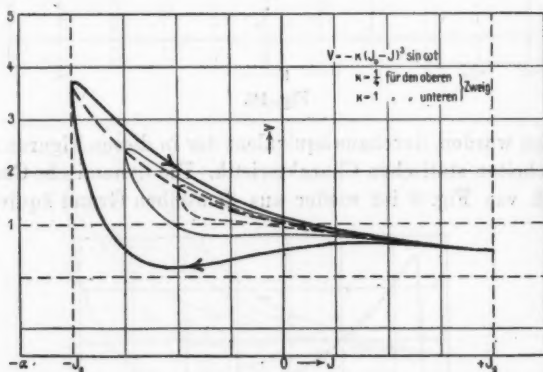


Fig. 12.

Das ist z. B. der Fall bei einer dynamischen Charakteristik der Form Fig. 12, die sich sehr nahe an Charakteristiken wie diejenige von Fig. 13, die von H. Th. Simon¹⁾ bei verhältnismäßig langsamen Schwingungen beobachtet wurde, anschließt. Sie wurde erhalten durch den Ansatz

1) H. Th. Simon, Elektrotechn. Zeitschr. 28. p. 295, 314. 1907.

für steigenden Strom: $V' = -b \cdot x' \cdot \left(\frac{J_0 - J}{a}\right)^3 \sin \omega(t - t_0)$

für fallenden Strom: $V' = -b \cdot x'' \cdot \left(\frac{J_0 - J}{a}\right)^3 \sin \omega(t - t_0)$

und zwar ist in Fig. 13 $x' = \frac{1}{4}$, $x'' = 1$ gewählt. In diesem Fall ist

$$\frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} J V' dt = \frac{1,2}{\pi} \cdot b \cdot \frac{x'' - x'}{a^3} J_0^4,$$

die Gleichung (19) wird zu

$$L \cdot \delta(J_0^2) = \left\{ \left(\frac{b b_1}{a} - R \right) J_0^2 + \frac{3}{4} \cdot \frac{b}{a^3} \left[b_3 - \frac{3,2}{\pi} (x'' - x') \right] J_0^4 \right\} \delta t.$$

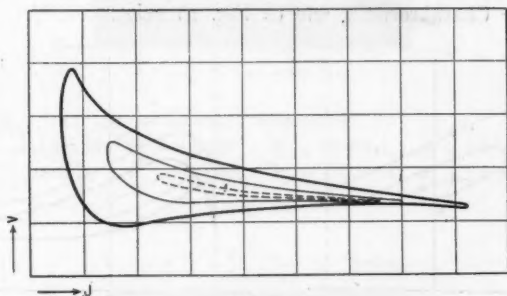


Fig. 13.

Die Vorgänge spielen sich also so ab, als ob nicht die statische Charakteristik Gleichung (10), sondern eine der dynamischen äquivalente Charakteristik von der Form

$$W = a + b \left[1 - b_1 \left(\frac{J}{a} \right) + b_3' \left(\frac{J}{a} \right)^2 - b_3' \left(\frac{J}{a} \right)^3 + b_4' \left(\frac{J}{a} \right)^4 \right]$$

gültig wäre, worin

$$b_3' = b_3 - \frac{3,2}{\pi} (x'' - x')$$

gesetzt ist und b_3' bzw. b_4' beliebige andere Werte haben können als die ihnen entsprechenden Größen b_3 und b_4 von Gleichung (10).

Die Lösung hat wieder die Form von Gleichung (14), nur ist darin b_3 durch b_3' zu ersetzen. Welche Folgen diese Änderung von b_3 in b_3' hat, ist aus § 3, e zu entnehmen.

c) Unter den Bedingungen meiner Versuche (vgl. § 5) habe ich eine Deformation der dynamischen Charakteristik beim

Entstehen der Schwingungen angetroffen, wie sie in Fig. 14 schematisch dargestellt ist. Die Charakteristik für fallenden Strom bewegt sich auf der Linie CB , die Charakteristiken für steigenden Strom nehmen der Reihe nach die Lagen 1, 2, 3... ein. Sobald die Amplitude so groß geworden ist, daß die Schwingungen in das Gebiet der Schwingungen zweiter Art übertreten, so gehen folgende Änderungen mit der Charakteristik vor sich (Fig. 15):

1. Die Charakteristik verbreitert sich über C hinaus entsprechend einer Zunahme der Amplitude in der positiven Stromrichtung. Gleichzeitig kreuzen sich der obere und untere Ast der Charakteristik, wie es Fig. 15 zeigt.

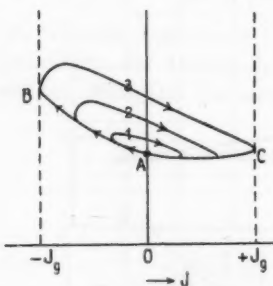


Fig. 14.

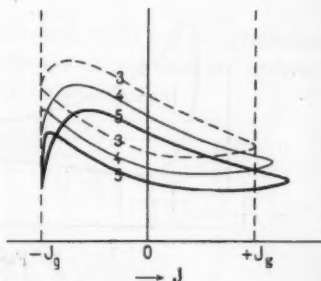


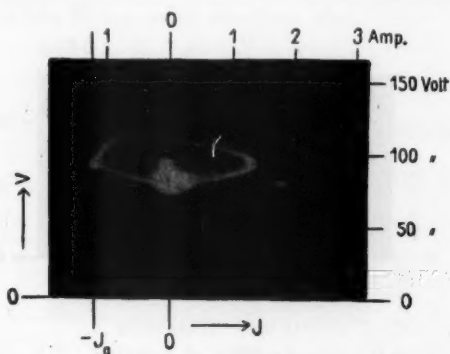
Fig. 15.

2. Hand in Hand damit geht eine Parallelverschiebung der Charakteristik parallel zur V -Achse und zwar je nach den Umständen nach oben oder nach unten.

Auf diese Änderungen im Gebiet der Schwingungen zweiter Art soll später erst eingegangen werden. Hier habe ich sie nur erwähnt, damit die Momentaufnahmen, die in den Figg. 16 bis 19¹⁾ reproduziert sind, verständlich werden. Um sie zu erhalten, wurden die Charakteristiken auf dem Schirm der Braunschen Röhre in gewöhnlicher Weise dargestellt und eine einfache Vorrichtung öffnete den Verschluß des photographischen Apparats in dem Moment, in dem der in § 3, d

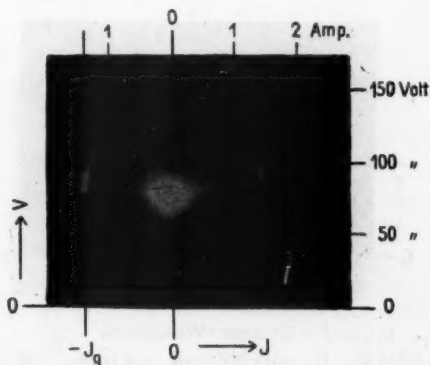
1) In den Angaben unter diesen und den folgenden Figuren bezieht sich die erste Zeile auf den Lichtbogen (f = Lichtbogenlänge); R bedeutet den Gleichstromwiderstand des Kondensatorkreises.

genannte sehr große Widerstand kurz geschlossen wurde und nach dem die Schwingungen meist rasch einsetzten, und ver-



$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 0,8 \text{ mm, Wasserstoff.}$
 $L = 0,023 \text{ H, } C = 1,5 \text{ MF, } R = 20 \text{ Ohm, } N = 850/\text{sec.}$
 $L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 85 \text{ Ohm, } V_g = 220 \text{ Volt, } J_g = 1,2 \text{ Amp.}$

Fig. 16.

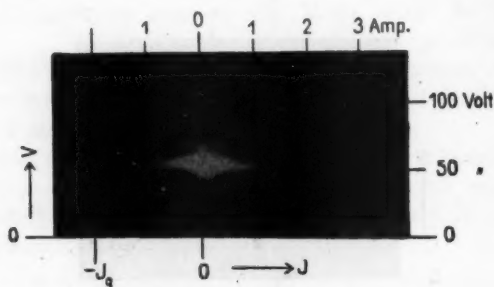


$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 0,6 \text{ mm, Wasserstoff.}$
 $L = 0,023 \text{ H, } C = 1,5 \text{ MF, } R = 20 \text{ Ohm, } N = 850/\text{sec.}$
 $L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 85 \text{ Ohm, } V_g = 220 \text{ Volt, } J_g = 1,4 \text{ Amp.}$

Fig. 17.

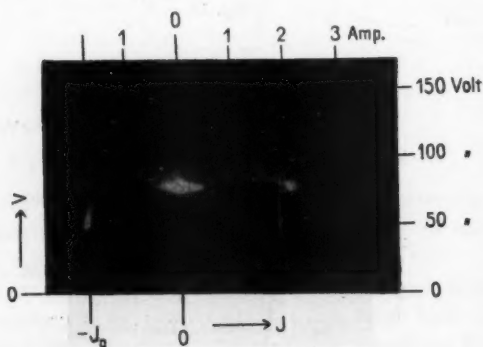
schloß ihn wieder nach einer Zeit, in der die Schwingungen ihren stationären Zustand erreicht hatten. Die Figg. 16—19

stellen demnach die in den Figg. 14 u. 15 getrennten Stadien gleichzeitig dar. Da die Achse des photographischen Apparats



$\text{Cu}_{(+)}$, $\text{C}_{(-)}$, $f = 0,6 \text{ mm}$, Wasserstoff.
 $L = 0,023 \text{ H}$, $C = 1,5 \text{ MF}$, $R = 3 \text{ Ohm}$, $N = 850/\text{sec}$.
 $L_g = 0,69 \text{ H}$, $R_g = 85 \text{ Ohm}$, $V_g = 220 \text{ Volt}$, $J_g = 2,0 \text{ Amp}$.

Fig. 18.

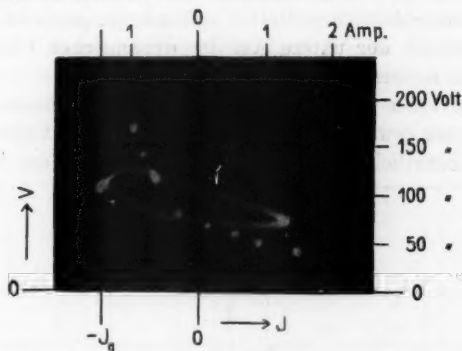


$\text{Cu}_{(+)}$, $\text{C}_{(-)}$, $f = 0,8 \text{ mm}$, Wasserstoff.
 $L = 0,023 \text{ H}$, $C = 1,5 \text{ MF}$, $R = 3 \text{ Ohm}$, $N = 850/\text{sec}$.
 $L_g = 0,69 \text{ H}$, $R_g = 85 \text{ Ohm}$, $V_g = 220 \text{ Volt}$, $J_g = 1,7 \text{ Amp}$.

Fig. 19.

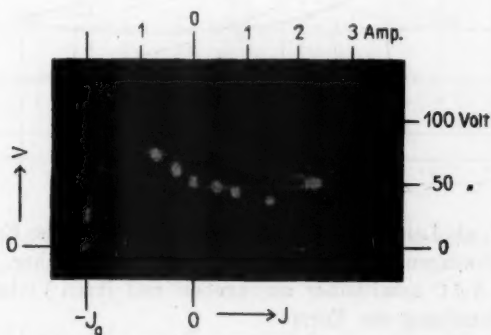
bei diesen Aufnahmen schief gegen die Schichtseite des phosphoreszierenden Schirms gerichtet war, so besitzen die Abszissen dieser Figuren etwas anderen Maßstab als die Charakteristiken von Fig. 20 u. 21, welche Endcharakteristiken unter

verschiedenen Umständen darstellen und bei deren Aufnahme der photographische Apparat gegen die Glasseite des Schirms der Braunschen Röhre axial orientiert war.



$\text{Cu}_{(+)}$, $\text{C}_{(-)}$, $f = 1,2 \text{ mm}$, Wasserstoff.
 $L = 0,170 \text{ H}$, $C = 0,2 \text{ MF}$, $R = 4 \text{ Ohm}$, $N = 860/\text{sec}$.
 $L_g = 0,69 \text{ H}$, $R_g = 85 \text{ Ohm}$, $V_g = 220 \text{ Volt}$, $J_g = 1,4 \text{ Amp}$.

Fig. 20.



$\text{Cu}_{(+)}$, $\text{C}_{(-)}$, $f = 0,6 \text{ mm}$, Wasserstoff.
 $L = 0,023 \text{ H}$, $C = 1,5 \text{ MF}$, $R \sim 3 \text{ Ohm}$, $N = 850/\text{sec}$.
 $L_g = 0,69 \text{ H}$, $R_g = 85 \text{ Ohm}$, $V_g = 220 \text{ Volt}$, $J_g = 2 \text{ Amp}$.

Fig. 21.

Vergleicht man diese dynamischen Endcharakteristiken mit der statischen (Fig. 20 u. 21), von der einige Punkte auf dieselbe Platte bei unverändertem Lichtbogen aufgenommen

wurden, so fällt vor allem auf, daß die dynamische Charakteristik für fallenden Strom im Punkte $J = 0$ erheblich weniger steil ist als die statische, ein Umstand, auf den H. Th. Simon an den verschiedensten Stellen aufmerksam gemacht hat. Auch sonst verläuft der untere Ast der dynamischen Charakteristik erheblich anders als die statische.

Man kann natürlich auch unter diesen Umständen durch ein geeignet gewähltes V' eine Beziehung zur statischen Charakteristik künstlich festhalten. Die Eigenschaft des Teils BAC

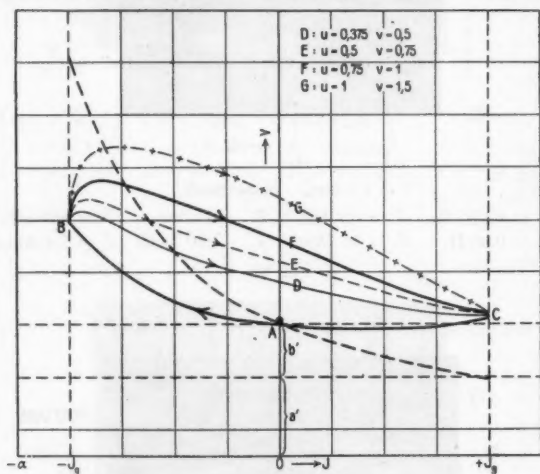


Fig. 22.

Fig. 14, als Leitlinie für die Charakteristiken bei der Entstehung der Schwingungen zu dienen, legt es aber näher, von der Kurve BAC unmittelbar auszugehen und ihren Verlauf durch eine Beziehung der Form

$$V = a' + b' \left[1 - b_1' \left(\frac{J}{\alpha} \right) + b_2' \left(\frac{J}{\alpha} \right)^2 - b_3' \left(\frac{J}{\alpha} \right)^3 + b_4' \left(\frac{J}{\alpha} \right)^4 \right]$$

darzustellen. Die oberen Teile der Charakteristik erhält man dann sehr gut durch einen Zusatz der Form

$$V' = \frac{b'}{\alpha} (uJ - vJ_0) \sin \omega(t - t_0).$$

Daß man in der Tat auf diese Weise bei geeigneter Wahl der Koeffizienten Endcharakteristiken von der Form derjenigen in

Fig. 20 u. 21 gut zur Darstellung bringen kann, zeigt Fig. 22. Daß auch die Änderung der Charakteristik bei zunehmender Amplitude richtig zum Ausdruck kommt, ist aus Fig. 23 zu entnehmen. Dabei ist in Fig. 22 u. 23 die statische Charakteristik dieselbe wie in den Figg. 7, 8, 9, nur der Ordinatenmaßstab ist etwas verändert und für den unteren Teil der dynamischen Charakteristik ist $b_1' = 0,25$, $b_2' = b_3' = b_4' = 0,5$ gewählt; die Werte von u und v sind den Figuren beige-schrieben.

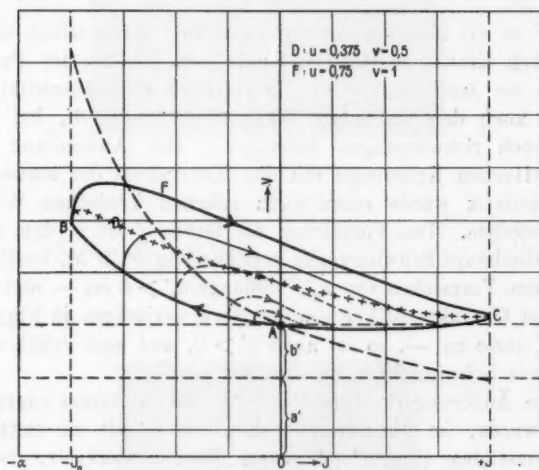


Fig. 23.

Für die dem Kondensatorkreis zugeführte Energie (vgl. Gleichung (12)) gilt hier:

$$\frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} J V d t + \frac{1}{T} \int_{t_0+\frac{T}{2}}^{t_0+T} J V' d t = -\frac{1}{2} \frac{b' b_1'}{\alpha} J_0^2 - \frac{3}{8} \frac{b' b_2'}{\alpha^3} J_0^4 - \frac{1}{3\pi} \frac{b'}{\alpha} \cdot u J_0^2,$$

die Energiegleichung nimmt demnach die Form an (vgl. Gleichung (8)):

$$(20) \quad L \cdot \delta(J_0)^2 = \left\{ \left[\frac{b'}{\alpha} \left(b_1' + \frac{2}{3\pi} u \right) - R \right] J_0^2 + \frac{3}{8} \frac{b' b_2'}{\alpha^3} J_0^4 \right\} \delta t,$$

ihre Lösung (vgl. § 3, c) wird

$$(21) \quad \frac{J_0}{\alpha} = \frac{\frac{A}{\alpha} e^{\frac{\operatorname{tg} \vartheta' - R}{2L} t}}{\sqrt{1 + q' \left(\frac{A}{\alpha} \right)^2 \left[1 - e^{\frac{\operatorname{tg} \vartheta' - R}{L} t} \right]}} ,$$

worin

$$\operatorname{tg} \vartheta' = \frac{b'}{\alpha} \left(b_1' + \frac{2}{3\pi} u \right)$$

$$q' = \frac{3}{4} \frac{\frac{b' b_2'}{\alpha}}{\operatorname{tg} \vartheta' - R}$$

gesetzt ist.

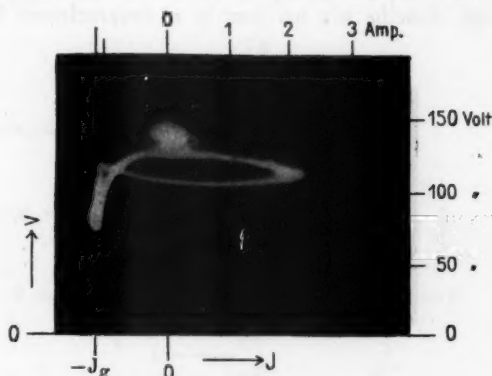
ϑ' ist die Neigung der äquivalenten Charakteristik (z. B. der durch Kreuze markierten Kurve von Fig. 23) im Punkte $J = 0$; sie (und nicht etwa die statische Charakteristik) bestimmt auch den kritischen Widerstand $R = \operatorname{tg} \vartheta'$, bei dem eben noch Schwingungen entstehen. Die Anwendung des Duddellschen Kriteriums mit den Konstanten der statischen Charakteristik würde einen ganz falschen kritischen Widerstand ergeben. Das Vorzeichen der Größe q' ist in dem Fall, wenn überhaupt Schwingungen entstehen ($\operatorname{tg} \vartheta' > R$), bestimmt durch das Vorzeichen von b_3' . Solange $b_3' > 0$ ist — und dies trifft bei Charakteristiken von der Form derjenigen in Figg. 20 und 21 stets zu —, so ist auch $q' > 0$, und man erhält nach § 3e stets Schwingungen zweiter Art. — —

Die Änderung der Charakteristik, wie sie bisher zugrunde gelegt wurde, ist die normale, d. h. ich erhielt sie stets bei gut brennendem Bogen und einem Kondensatorkreis, dessen Widerstand dem kritischen nicht sehr nahe lag. Arbeitet man mit einem so langen Bogen, daß er eben an der Grenze der Stabilität sich befindet, so beobachtet man die Verschiebung der Charakteristik parallel der V -Achse, von der oben die Rede war, schon im Gebiet der Schwingungen erster Art (vgl. Figg. 24 und 25). Man kann dem sehr einfach Rechnung tragen, indem man zu V noch ein Glied $V'' = f(J_0)$ hinzufügt und die Funktion f so wählt, daß V'' einen mit J_0 wachsenden Betrag annimmt. Die Gleichungen (20) und (21) erleiden dadurch keine Änderung, da

$$\int_{t_0}^{t_0+T} J V'' dt = 0$$

ist.

d) Außer der in c) besprochenen Art von dynamischen Charakteristiken habe ich bei meinen Versuchen eine zweite

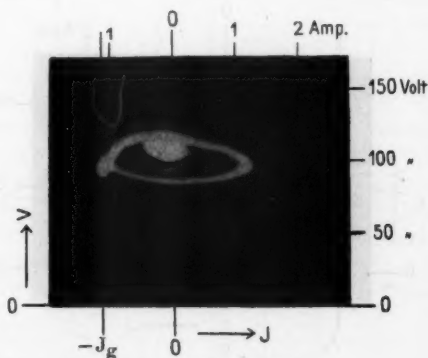


$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 1,1 \text{ mm, Wasserstoff.}$

$L = 0,023 \text{ H, } C = 1,5 \text{ MF, } R = 3 \text{ Ohm, } N = 850/\text{sec.}$

$L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 85 \text{ Ohm, } V_g = 220 \text{ Volt, } J_g = 1,5 \text{ Amp.}$

Fig. 24.



$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 1,1 \text{ mm, Wasserstoff.}$

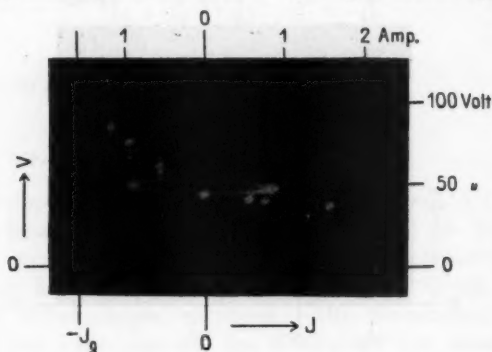
$L = 0,023 \text{ H, } C = 1,5 \text{ MF, } R = 20 \text{ Ohm, } N = 850/\text{sec.}$

$L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 85 \text{ Ohm, } V_g = 220 \text{ Volt, } J_g = 1,1 \text{ Amp.}$

Fig. 25.

bekommen, die zusammen mit der entsprechenden statischen Charakteristik in Figg. 26 und 27 wiedergegeben ist. Die

Änderung der Charakteristik während des Anwachsens der Amplitude ist im übrigen, wie Fig. 28 allerdings nur mangelhaft zeigt, dieselbe wie bei dem in c) besprochenen Typ: der

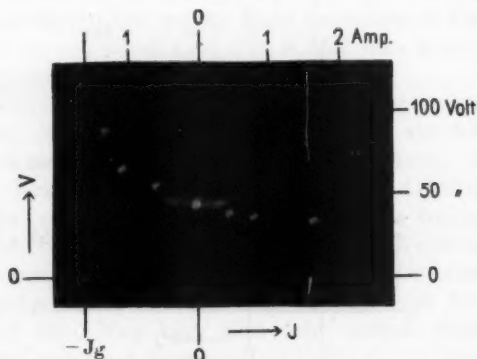


$C_{(+)}$, $C_{(-)}$, $f = 0,9$ mm, Luft.

$L = 0,040$ H, $C = 1$ MF, $R = 10$ Ohm, $N = 790$ /sec.

$L_g = 1,9$ H, $R_g = 185$ Ohm, $V_g = 340$ Volt, $J_g = 1,6$ Amp.

Fig. 26.



$C_{(+)}$, $C_{(-)}$, $f = 0,8$ mm, Luft.

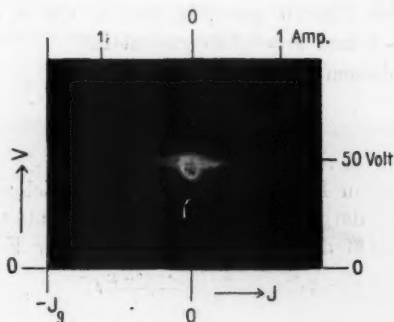
$L = 0,040$ H, $C = 1$ MF, $R = 10$ Ohm, $N = 790$ /sec.

$L_g = 1,9$ H, $R_g = 185$ Ohm, $V_g = 340$ Volt, $J_g = 1,6$ Amp.

Fig. 27.

untere Zweig der Charakteristik dient als Leitlinie für die Charakteristiken während des Anstiegs der Amplitude, wie es in Fig. 29 schematisch angegeben ist.

Bei der analytischen Darstellung geht man am besten aus von der in Fig. 29 durch Kreuze markierten Kurve und setzt für sie



$C_{(+)}$, $C_{(-)}$, $f = 0,9 \text{ mm}$, Luft.

$L = 0,040 \text{ H}$, $C = 1 \text{ MF}$, $R = 10 \text{ Ohm}$, $N = 790/\text{sec}$.

$L_g = 1,9 \text{ H}$, $R_g = 185 \text{ Ohm}$, $V_g = 340 \text{ Volt}$, $J_g = 1,6 \text{ Amp}$.

Fig. 28.

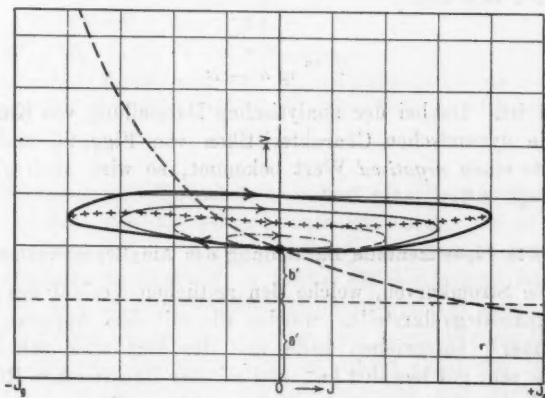


Fig. 29.

$$(22) \quad V' = a' + b' \left[1 - b_1' \left(\frac{J}{\alpha} \right) + b_2' \left(\frac{J}{\alpha} \right)^2 - b_3' \left(\frac{J}{\alpha} \right)^3 + b_4' \left(\frac{J}{\alpha} \right)^4 \right].$$

Dazu fügt man, um den Verlauf der dynamischen Charakteristik selbst zum Ausdruck zu bringen,

$$V' = -x J_0 \sin \omega(t - t_0) - x(\bar{J}_0 - J_0),$$

worin \bar{J}_0 die Amplitude der Endcharakteristik bezeichnet. Daß dadurch die Verhältnisse gut wiedergegeben werden, zeigt ein Vergleich der Fig. 26 mit Fig. 29, in der $b_1 = \frac{1}{2}$, $b_2 = 1$, $b_3 = b_4 = -1$ und $x = 0,625$ gesetzt ist.

Da in diesem Falle

$$\int_{t_0}^{t_0+T} J V' dt = 0$$

ist, so ist die in Fig. 29 durch Kreuze bezeichnete und durch Gleichung (22) dargestellte Kurve die äquivalente Charakteristik und der Verlauf der Amplitude wird von der Form

$$(23) \quad \frac{J}{\alpha} = \frac{\frac{A}{\alpha} \cdot e^{\frac{\operatorname{tg} \vartheta' - R}{2L} t}}{\sqrt{1 + q' \left(\frac{A}{\alpha}\right)^2 \left[1 - e^{\frac{\operatorname{tg} \vartheta' - R}{L} t}\right]}} ,$$

worin ϑ' die Neigung der äquivalenten Charakteristik im Punkte $J = 0$ und

$$q' = \frac{b b_3'}{\operatorname{tg} \vartheta' - R}$$

gesetzt ist. Da bei der analytischen Darstellung von Kurven, wie die dynamischen Charakteristiken von Figg. 26 und 27, b_3' stets einen *negativen* Wert bekommt, so wird auch q' negativ (vgl. § 3e).

§ 5. Die experimentelle Darstellung des Amplitudenverlaufs.

Die Stromkurven, welche den zeitlichen Verlauf des Amplitudenanstiegs darstellen, wurden alle mit dem Apparat, den ich früher¹⁾ beschrieben habe und der sich auch für diese Zwecke sehr gut bewährt hat, und mit der Braunschen Röhre, über die ich dort nähere Angaben machte, aufgenommen. Sie bestätigen die Folgerungen, welche die analytische Behandlung der Frage lieferte, in dem Umfange, in dem dies billigerweise erwartet werden konnte.

1) J. Zenneck, Phys. Ztschr. 14. 226. 1913.

a) Bei der ersten Klasse von Charakteristiken, die in § 4 c besprochen wurden, lieferte die analytische Darstellung $q' > 0$. Es gelten also die in § 3 e für diesen Fall gezogenen Folgerungen. Vor allem müssen also stets Schwingungen zweiter Art entstehen und die Aufnahmen haben solche auch stets ergeben.



$C_{(+)}$, $C_{(-)}$, $f = 1,4$ mm, Wasserstoff.
 $L = 0,170$ H, $C = 0,2$ MF, $R = 4$ Ohm, $N = 860$ /sec.
 $L_g = 0,69$ H, $R_g = 85$ Ohm, $V_g = 220$ Volt, $J_g = 1,2$ Amp.

Fig. 30.

Bezüglich des Widerstandes hatten die Überlegungen von § 3 e zu dem Resultat geführt, daß der Anstieg um so langsamer erfolgt und die Amplitudenkurve um so mehr von einer Exponentialkurve abweicht, je größer der Widerstand ist. Die Figg. 30 und 31, welche den Amplitudenverlauf unter sonst genau gleichen Umständen, nur bei sehr verschiedenem Widerstand darstellen, bestätigen dies; sie zeigen außerdem die vorzügliche Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Amplitudenkurven.

Die Selbstinduktion im Kondensatorkreis muß sich nach § 3 e dadurch geltend machen, daß der Anstieg unter sonst gleichen Umständen um so langsamer erfolgt, je größer die Selbstinduktion ist. Das zeigen die Figg. 32 und 33 denn

$Q_{(+)}$, $Q_{(-)}$, $f = 1,4$ mm, Wasserstoff.
 $L = 0,170$ H, $C = 0,20$ MF, $R = 27$ Ohm, $N = 860$ /sec.
 $L_g = 0,69$ H, $R_g = 90$ Ohm, $V_g = 220$ Volt, $J_g = 1,0$ Amp.

Fig. 31.



auch: sie beziehen sich auf denselben Lichtbogen und zwei Kondensatorkreise von derselben Frequenz und einem Widerstand, der bei beiden weit unter dem kritischen lag; bei dem



$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 1,2 \text{ mm}, \text{Wasserstoff.}$

$L = 0,170 \text{ H}, C = 0,2 \text{ MF}, R = 4 \text{ Ohm}, N = 860/\text{sec.}$

$L_g = 0,69 \text{ H}, R_g = 85 \text{ Ohm}, V_g = 220 \text{ Volt}, J_g = 1,4 \text{ Amp.}$

Fig. 32.



$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 0,6 \text{ mm}, \text{Wasserstoff.}$

$L = 0,023 \text{ H}, C = 1,5 \text{ MF}, R \approx 3 \text{ Ohm}, N = 850/\text{sec.}$

$L_g = 0,69 \text{ H}, R_g = 85 \text{ Ohm}, V_g = 220 \text{ Volt}, J_g = 2,0 \text{ Amp.}$

Fig. 33.



$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 1,2 \text{ mm, Wasserstoff.}$

$L = 0,170 \text{ H, } C = 0,2 \text{ MF, } R = 4 \text{ Ohm, } N = 860/\text{sec.}$

$L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 225 \text{ Ohm, } V_g = 340 \text{ Volt, } J_g = 1,1 \text{ Amp.}$

Fig. 34.



$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 1,2 \text{ mm, Wasserstoff.}$

$L = 0,170 \text{ H, } C = 0,2 \text{ MF, } R = 4 \text{ Ohm, } N = 860/\text{sec.}$

$L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 225 \text{ Ohm, } V_g = 340 \text{ Volt, } J_g = 1,1 \text{ Amp.}$

Fig. 35.

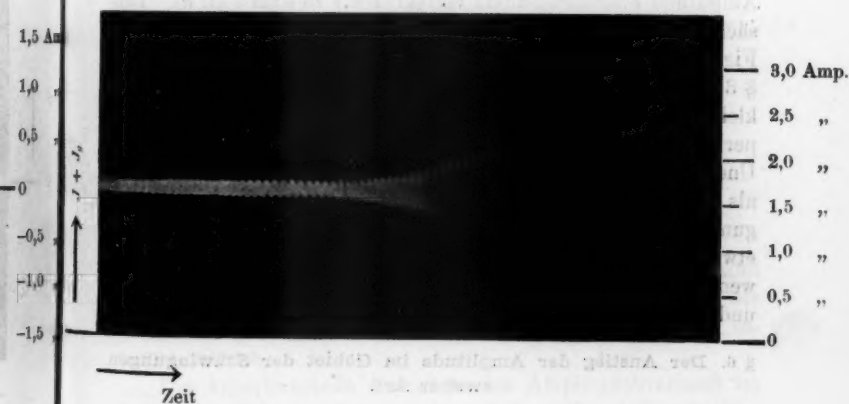


$C_{(+)}, C_{(-)}, f = 0,9 \text{ mm, Luft.}$

$L = 0,040 \text{ H, } C = 1 \text{ MF, } R = 10 \text{ Ohm, } N = 790/\text{sec.}$

$L_g = 1,9 \text{ H, } R_g = 185 \text{ Ohm, } V_g = 340 \text{ Volt, } J_g = 1,6 \text{ Amp.}$

Fig. 36.



$C_{(+)}, C_{(-)}, f = 0,9 \text{ mm, Luft.}$

$L = 0,040 \text{ H, } C = 1 \text{ MF, } R = 10 \text{ Ohm, } N = 790/\text{sec.}$

$L_g = 1,9 \text{ H, } R_g = 185 \text{ Ohm, } V_g = 340 \text{ Volt, } J_g = 1,6 \text{ Amp.}$

Fig. 37.

Kondensatorkreis von Fig. 32 war aber die Kapazität viel kleiner als bei demjenigen von Fig. 33.

Bei den Kurven von Fig. 34 u. 35 war alles unverändert geblieben, nur die Anfangsamplitude (A , Gleichung (21)) variiert worden.¹⁾ Bei der Aufnahme der Kurve von Fig. 34 war in gewöhnlicher Weise der Kondensatorkreis von Anfang an angeschaltet gewesen, er enthielt aber einen sehr großen Widerstand, der dann kurz geschlossen wurde (vgl. 3 d)), bei der Fig. 35 war der ungeladene Kondensatorkreis plötzlich an den Lichtbogen angelegt worden. Die Figuren zeigen im Einklang mit Gleichung (21) (vgl. auch das in § 3 d) Ausgeführte), daß dadurch der Charakter des Anstiegs nicht geändert wird.

b) Bei der zweiten Art von Charakteristiken, die in Figg. 26 und 27 reproduziert sind, hat die analytische Darstellung zu dem Resultat $q' < 0$ geführt und die frühere Diskussion ergab (vgl. § 3 e)) in diesem Falle die Möglichkeit von stationären Schwingungen erster Art. In der Tat habe ich unter denjenigen Bedingungen, welche die Charakteristiken geliefert hatten, solche auch erhalten.

Nach § 3 e) muß ferner in diesem Fall der Anstieg der Amplitude erheblich anders verlaufen als in dem Fall a). Tatsächlich besitzen die experimentell erhaltenen Kurven von Figg. 36 und 37 durchaus den Charakter der Kurven, die in § 3 e) für den Fall $q' < 0$ theoretisch abgeleitet wurden. Die kleinen Unterschiede, die zwischen den theoretischen und experimentellen Kurven bestehen und die im wesentlichen in Unebenheiten der experimentellen Kurven bestehen, müssen als zufällige Unregelmäßigkeiten beim Ansprechen der Schwingungen aufgefaßt werden, da sie bei jeder Aufnahme wieder etwas anders ausfielen. Auch sonst ist dieser Fall experimentell wenig erfreulich: die Schwingungen sprechen sehr unzuverlässig an und die meisten Platten enthielten deshalb nichts als die Nulllinie.

§ 6. Der Anstieg der Amplitude im Gebiet der Schwingungen zweiter Art.

Schon in § 3 a) wurde betont, daß aus den früheren Gleichungen über den Verlauf der Amplitude im Gebiet der

1) Diese Figur ist sehr ähnlich einem von H. Th. Simon aufgenommenen Oszillogramm, Elektrotechn. Zeitschr. 28. 314. 1907. Fig. 11.

Schwingungen zweiter Art nichts entnommen werden kann. Eine theoretische Untersuchung der Vorgänge in diesem Gebiet müßte auf ganz anderer Grundlage geführt werden. Vor allem müßte hier auch als ganz wesentliches Moment der zeitliche Verlauf der Zündspannung während des Ladestadiums (die Zündcharakteristik) in Betracht gezogen werden. Bis jetzt ist aber über den Verlauf der Zündcharakteristik unter den vorliegenden Bedingungen kaum etwas bekannt geworden. Vorerst



$\text{Cu}_{(+)}, C_{(-)}, f = 1,2 \text{ mm, Wasserstoff.}$

$L = 0,170 \text{ H, } C = 0,2 \text{ MF, } R = 4 \text{ Ohm, } N = 860/\text{sec.}$

$L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 225 \text{ Ohm, } V_g = 340 \text{ Volt, } J_g = 1,1 \text{ Amp.}$

Fig. 38.

wird man also auf eine theoretische Behandlung des Falles verzichten und sich mit mehr qualitativen Überlegungen, wie sie besonders von H. Barkhausen¹⁾ angestellt wurden, begnügen müssen.

Die experimentelle Aufnahme des Amplitudenverlaufs im Gebiet der Schwingungen zweiter Art ergab, daß man hier vor allem zwei Fälle zu unterscheiden hat.

1) H. Barkhausen, Das Problem der Schwingungserzeugung. Diss. Göttingen 1907. p. 82.

a) Der erste Fall ist dadurch gekennzeichnet, daß im Kondensatorkreis die Kapazität so klein ist, daß die Amplitude der Kondensatorspannung — sie ist beim Übergang von Schwin-

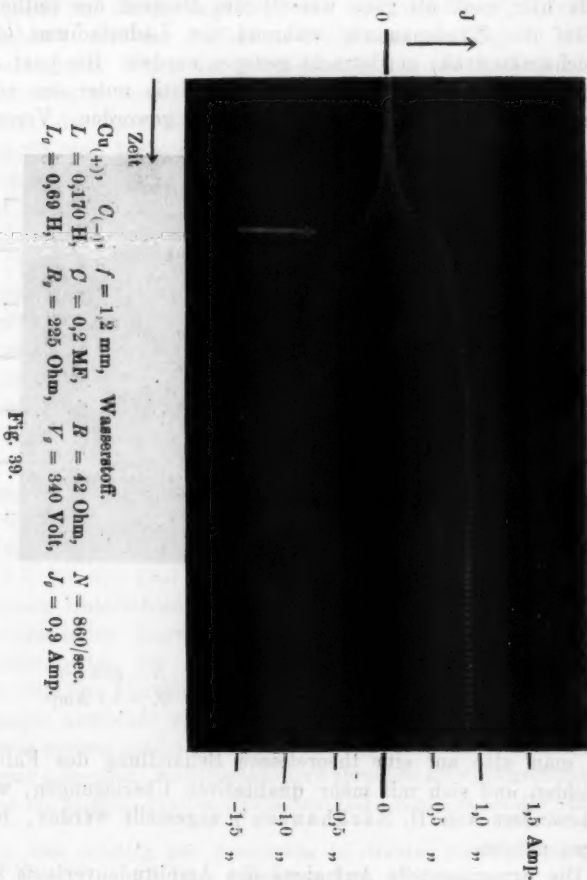


Fig. 39.

gungen erster Art zu solchen zweiter Art gegeben durch die Beziehung

$$V_{co} = \frac{1}{\omega C} \cdot J_g$$

— viel größer wird als die Spannung am Lichtbogen, die bekanntlich durch die Wirkung der Drosselspulen in der Speise-

leitung größer als die Maschinenspannung sein kann. In diesem Fall wächst, wie auch leicht verständlich ist, die Amplitude der Schwingungen nur noch sehr wenig an, nachdem einmal Schwingungen zweiter Art entstanden sind. Infolge davon bleibt die Stromamplitude ähnlich wie bei Schwingungen erster Art für beide Stromrichtungen fast genau gleich. Das ist aus den Figg. 30, 31, 32, welche diesen Fall



$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 1,6 \text{ mm}, \text{Wasserstoff.}$

$L = 0,170 \text{ H}, C = 0,066 \text{ MF}, R = 4 \text{ Ohm}, N = 1500/\text{sec.}$

$L_g = 0,69 \text{ H}, R_g = 85 \text{ Ohm}, V_g = 220 \text{ Volt}, J_g = 1,1 \text{ Amp.}$

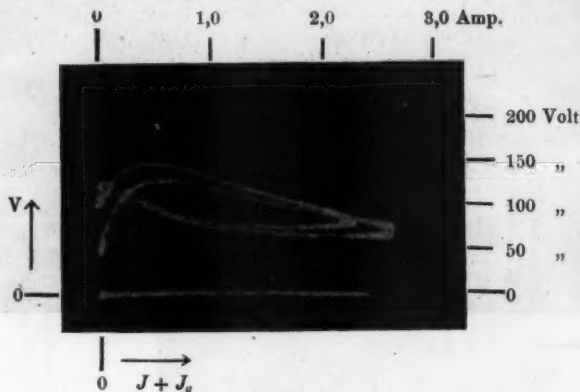
Fig. 40.

illustrieren, sehr gut zu sehen; der Moment, in dem die Schwingungen in das Stadium zweiter Art übergehen, ist in ihnen, wie auch in den anderen Figuren, durch einen Pfeil markiert.

b) Der zweite Fall liegt dann vor, wenn im Kondensator-kreis die Kapazität so groß ist, daß die Amplitude der Kondensatorspannung verhältnismäßig klein bleibt. Dann findet auch noch nach dem Eintreten der Schwingungen zweiter Art eine unter Umständen sehr erhebliche Steigerung der Strom-amplitude nach der einen Richtung statt; nach der anderen Seite kann ja der Strom bei Schwingungen zweiter Art nie

größer werden als J_g . Man bekommt dann einen stark unsymmetrischen Stromverlauf nach beiden Richtungen. Ein Beispiel dafür ist Fig. 32, bei welcher die Frequenz und der Bogen genau dieselben, die Kapazität aber viel größer war, als bei Fig. 33.

c) Sehr häufig ist ein dritter Fall, der von ganz anderer Art ist als die beiden besprochenen. Er ist in den Figg. 38, 39 und 40 dargestellt. In ihnen kommt eine Erscheinung zum Ausdruck — und zwar bei Fig. 38 nur wenig, bei Fig. 39

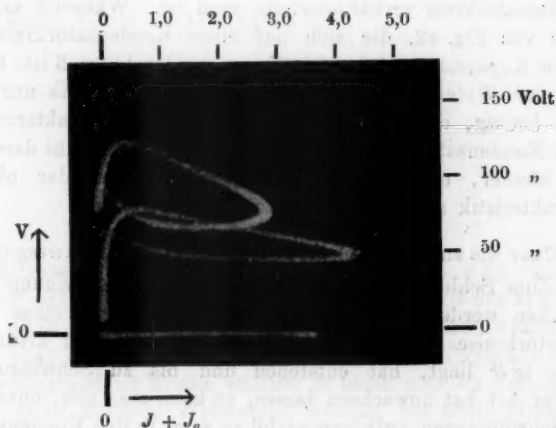


$\text{Cu}_{(+)} \text{, } C_{(-)} \text{, } f = 1,2 \text{ mm, Wasserstoff.}$
 $L = 0,170 \text{ H, } C = 0,2 \text{ MF, } R_1 = 4 \text{ Ohm, } R_2 = 30 \text{ Ohm, } N = 860/\text{sec.}$
 $L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 85 \text{ Ohm, } V_g = 220 \text{ Volt, } J_{g1} = 1,4 \text{ Amp., } J_{g2} = 1,2 \text{ Amp.}$

Fig. 41.

stärker, bei Fig. 40 sehr stark —, die dem oben Gesagten zu widersprechen scheint: obwohl sie sich auf Kondensatorkreise beziehen, bei denen die Kapazität verhältnismäßig klein war, steigt die Amplitude nach dem Eintreten der Schwingungen doch noch sehr stark an. Tatsächlich ist aber der Grund dafür hier der, daß der Speisestrom selbst unter dem Einfluß der Schwingungen anstieg, also nicht konstant war, wie es bisher immer vorausgesetzt wurde. Nahegelegt wird diese Erklärung schon durch die Tatsache, daß hier die Amplitude der Schwingungen nach *beiden* Stromrichtungen wächst, was im Gebiet der Schwingungen zweiter Art nur möglich ist, wenn der Speisestrom ebenfalls sich steigert. Außerdem zeigt auch der

Strommesser in der Speiseleitung (vgl. Fig. 1) die Zunahme des Speisestroms beim Einsetzen der Schwingungen unmittelbar an. Daß die Schwingungen zweiter Art nicht etwa erst an der Stelle anfangen, wo die Amplitude konstant wird, sondern wirklich an der durch den Pfeil markierten Stelle, wurde durch Aufnahme des Stromes durch den Lichtbogen außer Zweifel gestellt.



$\text{Cu}_{(+)}$, $\text{C}_{(-)}$, $f = 0,6 \text{ mm}$, Wasserstoff.
 $L = 0,023 \text{ H}$, $C = 1,5 \text{ MF}$, $R_1 = 3 \text{ Ohm}$, $R_2 = 20 \text{ Ohm}$, $N = 850/\text{sec}$.
 $L_g = 0,69 \text{ H}$, $R_g = 85 \text{ Ohm}$, $V_g = 220 \text{ Volt}$, $J_{g1} = 2 \text{ Amp.}$, $J_{g2} = 1,4 \text{ Amp.}$

Fig. 42.

d) In dem Fall c) zeigt die Charakteristik noch eine Besonderheit, sobald Schwingungen zweiter Art eingetreten sind: die Charakteristik verschiebt sich parallel zur V -Achse (vgl. p. 498). Bei kleinem Widerstand im Kondensatorkreis erfolgt die Verschiebung stets nach unten, d. h. in der Richtung der kleineren Spannungen — zweifellos infolge der höheren Erwärmung, die durch das Ansteigen der Stromamplitude hervorgerufen wird — und zwar besonders stark dann, wenn die Länge des Lichtbogens so groß war, daß er eben noch stabil brannte. Bei großem Widerstand im Kondensatorkreis und stabilem Bogen kann dagegen die Verschiebung der Charakteristik nach oben erfolgen, so daß die Endcharakteristik für

größeren Widerstand erheblich höher liegt als für sehr kleinen (vgl. die Figg. 41 und 42, in denen die obere Kurve einem großen, die untere einem kleinen Widerstand entspricht). Der Unterschied zwischen der Lage der Charakteristik mit kleinem Widerstand und derjenigen mit großem ist besonders stark in dem Falle, in dem die in *b*) besprochene Erscheinung besonders stark hervortritt, dann nämlich, wenn die Kapazität im Kondensatorkreis verhältnismäßig groß ist. Während in dem Falle von Fig. 42, die sich auf einen Kondensatorkreis mit großer Kapazität bezieht, der Unterschied sehr groß ist, trotzdem der Widerstand bei der oberen Charakteristik nur 500 Ohm betrug, ist er bei Fig. 41, welche die Charakteristiken eines Kondensatorkreises von viel kleinerer Kapazität darstellt, viel kleiner, obwohl hier der Widerstand bei der oberen Charakteristik auf 30 Ohm gesteigert worden war.

§ 7. Über die zulässige Belastung von stationären Schwingungen.

Zum Schluß möge noch eine bekannte Erscheinung¹⁾ besprochen werden. Wenn man die Schwingungen eines Kondensatorkreises, dessen Widerstand R_0 unter dem kritischen Wert $\operatorname{tg} \vartheta$ liegt, hat entstehen und bis zu Schwingungen zweiter Art hat anwachsen lassen, so kann man nun, ohne daß die Schwingungen aufhören stabil zu sein, in den Kondensatorkreis einen Widerstand R' zuschalten, von einer Größe, daß der gesamte Widerstand $R_1 = R_0 + R'$ des Kondensatorkreises viel größer ist als der kritische Wert $\operatorname{tg} \vartheta$.

Auch diese Erscheinung wird auf Grund der früheren Gleichungen verständlich. Um sie anwenden zu können, soll angenommen werden, daß der Zusatzwiderstand R' allmählich während des Anwachsens der Schwingungsamplitude zugeschaltet wird und zwar soll er zum Beispiel nach dem Gesetze

$$(24) \quad R' = \rho J_0^2$$

immer mehr verstärkt werden, je höher die Stromamplitude anwächst.²⁾

1) J. Sahulka, Elektrotechnik u. Maschinenbau 25. p. 91. 1907; H. Th. Simon, Jahrb. d. drahtl. Tel. 1. p. 47. 1907.

2) Man könnte dies experimentell dadurch realisieren, daß man für R' einen Widerstand mit sehr stark ansteigender Charakteristik, z. B. passend gewählte Metallfadenlampen verwendet.

Dann wird (vgl. Gleichung (4))

$$\frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} R J^2 dt = \frac{1}{2} R_0 J_0^2 + \frac{1}{2} \varrho J_0^4$$

und aus der Gleichung (13) wird

$$L \cdot \delta (J_0^2) = \left[\left(\frac{b b_1}{\alpha} - R_0 \right) J_0^2 + \frac{3}{4} \frac{b b_1 - \alpha^3 \varrho}{\alpha^3} J_0^4 \right] \delta t.$$

Die Lösung lautet wieder (vgl. § 3, c):

$$(25) \quad \frac{J_0}{\alpha} = \frac{\frac{A}{\alpha} \cdot e^{\frac{\operatorname{tg} \vartheta - R_0}{2L} t}}{\sqrt{1 + q' \left(\frac{A}{\alpha} \right)^2 \left[1 - e^{\frac{\operatorname{tg} \vartheta - R_0}{L} t} \right]}}$$

$$q' = \frac{3}{4} \frac{\frac{1}{\alpha} (b b_1 - \alpha^3 \varrho)}{\operatorname{tg} \vartheta - R_0}$$

Allgemein sagen diese Gleichungen aus (vgl. § 3): Solange nur der anfängliche Widerstand R_0 kleiner ist als der kritische Wert $\operatorname{tg} \vartheta$, sprechen die Schwingungen an. Ihre Amplitude steigt auch an, obwohl mit dem Ansteigen der Amplitude auch der Widerstand im Kreise wächst; je höher also die Amplitude wird, desto höheren Widerstand können sie auch ertragen, ohne instabil zu werden.

Ist q' und damit $b b_1 - \alpha^3 \varrho > 0$, so steigt die Amplitude mindestens bis zu Schwingungen zweiter Art, d. h. zum Werte $J_0 = J_g$ an. Man erhält also stationäre Schwingungen zweiter Art, wenn nur die Bedingung

$$\varrho < \frac{b b_1}{\alpha^3}$$

oder

$$(26) \quad R' < \frac{b b_1}{\alpha^3} \cdot J_g^2$$

erfüllt ist.

Übrigens ist die Bedingung Gleichung (26) noch zu eng. Auch dann, wenn $q' < 0$ oder $\varrho > b b_1 / \alpha^3$ ist, kann der Endwert J_{\max} , dem in diesem Fall die Amplitude zustrebt, größer sein als J_g und es entstehen (vgl. § 3, c) Schwingungen zweiter Art. Das tritt ein, wenn

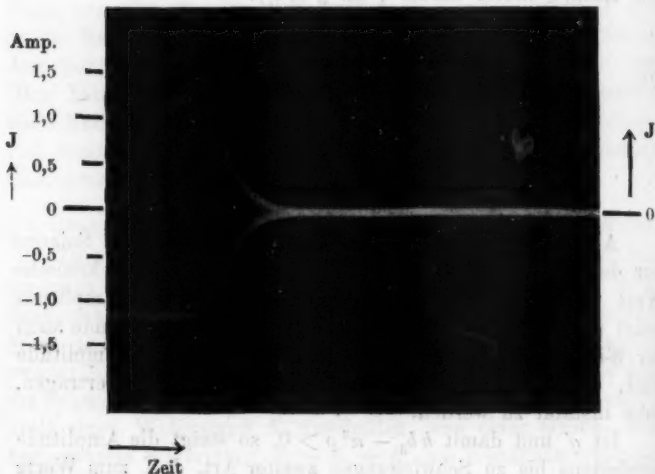
$$R < \varrho J_g^2,$$

worin ϱ sich aus der Beziehung (vgl. Gleichung (18))

$$J_{\max} = J_g = \frac{1}{\sqrt{-q}} = \sqrt{\frac{4(\operatorname{tg} \vartheta - R_0)}{\frac{8}{\alpha}(\alpha^2 \varrho - b b_3)}}$$

ergibt. Daraus folgt

$$R' < \frac{b b_3}{\alpha^2} \cdot J_g^2 + \frac{4}{8} \frac{\operatorname{tg} \vartheta - R_0}{\alpha^2}.$$



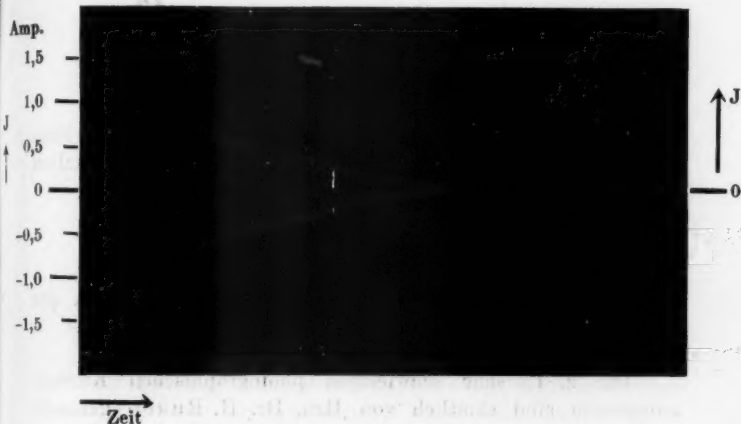
$C_{(+)} , C_{(-)} , f = 1,8 \text{ mm, Luft.}$

$L = 0,170 \text{ H, } C = 0,15 \text{ MF, } R_1 = 4 \text{ Ohm, } R_2 = 94 \text{ Ohm, } N = 1000/\text{sec.}$
 $L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 110 \text{ Ohm, } V_g = 220 \text{ Volt, } J_g = 1,2 \text{ Amp.}$

Fig. 43.

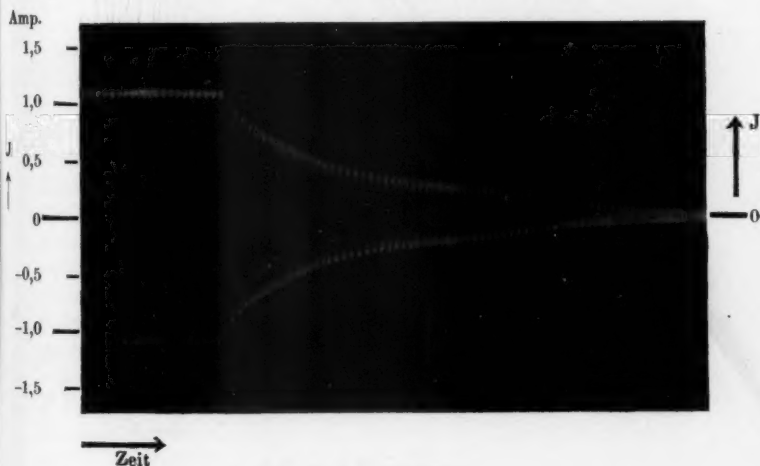
R' darf also tatsächlich noch größer sein als $(b b_3 / \alpha^2) J_g^2$, ohne daß die Schwingungen zweiter Art abfallen müßten. Der gesamte Widerstand $R_0 + R'$ des Kondensatorstromkreises kann also vielfach größer sein als R_0 oder auch als der kritische Anfangswiderstand $\operatorname{tg} \vartheta$.

Wenn man den Widerstand R' noch höher anwachsen läßt, als es die Bedingungen der Gleichung (26) verlangen, so sind immer noch stabile Schwingungen erster Art mit einer Endamplitude J_{\max} , die sich aus



$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 1,2 \text{ mm, Wasserstoff.}$
 $L = 0,170 \text{ H, } C = 0,2 \text{ MF, } R_1 = 4 \text{ Ohm, } R_2 = 94 \text{ Ohm, } N = 860/\text{sec.}$
 $L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 225 \text{ Ohm, } V_g = 340 \text{ Volt, } J_g = 1,1 \text{ Amp.}$

Fig. 44.



$\text{Cu}_{(+)}, \text{C}_{(-)}, f = 1,2 \text{ mm, Wasserstoff.}$
 $C = 0,170 \text{ H, } C = 0,2 \text{ MF, } R_1 = 4 \text{ Ohm, } R_2 = 74 \text{ Ohm, } N = 860/\text{sec.}$
 $L_g = 0,69 \text{ H, } R_g = 225 \text{ Ohm, } V_g = 340 \text{ Volt, } J_g = 1,1 \text{ Amp.}$

Fig. 45.

$$R' = \varrho J_{\max}^2,$$

$$J_{\max} = \frac{1}{\sqrt{-q'}} = \sqrt{\frac{4(\operatorname{tg} \vartheta - R_0)}{\frac{3}{\alpha}(\alpha^2 \varrho - b b_0)}}$$

ergibt, möglich, aber nur dann, wenn wirklich der Zusatzwiderstand R' dem Gesetz Gleichung (24) folgt. Würde er plötzlich zugeschaltet, so würde Gleichung (14) mit der Bedingung

$$A = J_g,$$

$$R = R_0 + R'$$

einen Abfall der Amplitude auf Null ergeben, wie ihn die Aufnahmen Fig. 43, 44 u. 45 tatsächlich zeigen. — — —

Die z. T. sehr schwierigen photographischen Kurvenaufnahmen sind sämtlich von Hrn. Dr. H. Rukop gemacht worden. Ich möchte ihm dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Danzig - Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 30. Oktober 1913.)

**2. Über die elektromotorische Kraft
im Temperaturgefälle eines Metalls.
Versuche an Silber und Nickel;
von H. Hörig.**

(Hierzu Tafel VI.)

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ habe ich dargelegt, weshalb ich die Frage nach dem Bestehen eines elektrostatischen Feldes um ein ungleich erwärmtes Metallstück herum experimentell in Angriff zu nehmen für erforderlich und berechtigt halte. Hier will ich diese Versuche beschreiben, auf die Theorie soll in besonderer Mitteilung eingegangen werden. —

Um eine Methode zu benutzen, die theoretisch nichts, praktisch möglichst wenig am untersuchten System während der Messung verändert, habe ich von der Methode der Kapazitätsvariation, wie sie für Messung von Kontaktpotentialen neuerdings H. S. van der Bijl²⁾ verwendet hat, abgesehen und die hier auf der Hand liegende „Methode der konstanten Kapazität“, wie man sie nennen kann, gewählt. Fig. 1 zeigt das Prinzip. Die beiden Kapazitäten C_0 (beweglicher Teil des Elektrometers) und C_1 (Versuchskörper) sind durch einen Draht aus dem Versuchsmaterial verbunden, dessen Kapazität zunächst vernachlässigt werden kann. Wird nun die Temperatur von C_1 derart gesteigert, daß das Temperaturgefälle in den Draht zu liegen kommt, so etabliert sich in ihm die fragliche elektromotorische Kraft E . Das Ganze ist von einer geerdeten Hülle umgeben. Hängen nun die Kapazitäten nicht von der Temperaturverteilung ab, so ist die Potentialvariation ΔV_0 von C_0 , welche dem Entstehen von ΔE entspricht, gegeben durch

$$(1) \quad \Delta V_0 = \Delta E \frac{C_1}{C_0 + C_1},$$

1) H. Hörig, Phys. Zeitschr. 14. p. 446. 1913.

2) H. S. van der Bijl, Vertr. d. D. Phys. Ges. 15. p. 330. 1913.

sofern ΔE positiv gerechnet wird, wenn das warme Ende unseres Systems sich negativ aufladet.

Es bedarf kaum einer Begründung, daß eine solche Messung nur dann Wert hat, wenn man, soweit es irgend durchführbar ist, für wohl definierte Oberflächen des Versuchssystems Sorge trägt, also auf jedem Fall im Vakuum arbeitet. Als Kapazität C_1 wählte ich ein Rohr (600 mm lang, 42 mm Außendurchmesser, 1 mm Wandstärke), das im Vakuum durch Induktionsströme erwärmt wurde. Das Vakuumgefäß bestand

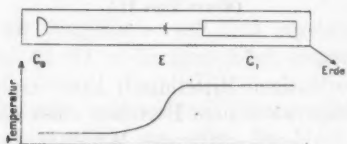


Fig. 1.

ganz aus Metall und wurde von außen gekühlt. Die Temperatur konnte als Funktion der Wechselstromstärke und der Zeit durch besondere Versuche mit einem Thermoelement bestimmt werden, dessen einen Schenkel das Versuchssystem selbst bildete und dessen anderer aus einem am Rohre C_1 angelöteten Draht von Konstantan, Kupfer, Nickel oder Silber bestand, der aus dem Vakuumgefäß herausführte.

Prinzipiell hätte die Temperatur auch aus Widerstandsänderungen des erwärmten Systems bestimmt werden können, doch sind diese Änderungen nur klein und durch den Temperaturabfall an sich kompliziert. —

Einen Überblick über den ganzen Apparat bietet die Tafel¹⁾ in Fig. 2. Die mit Wechselstrom von 600 Perioden betriebene Spule bestand aus 12 Elementen, die mir Hr. Paul Pallmer-König für diesen Zweck zur Verfügung gestellt hatte und insgesamt 150 Windungen besaß. Bei der maximal verwendeten Stromstärke von ca. 22 Ampere wurde in der Mitte der Spule ein Feld von ca. 65 C.G.S. erzielt.

Damit man in Metallgefäßen hohes Vakuum erreicht, müssen Material und Lötungen dicht und entgast sein. Der ersten Bedingung läßt sich auf jeden Fall genügen, der

1) Die Tafel enthält die Figg. 2 bis 13.

zweiten nur bis zu einem gewissen Grade. Einem Rate von Hrn. J. E. Lilienfeld folgend habe ich ein Rohr aus *Neusilber* gewählt, das mir in dankenswerter Weise rasch und präzise von der Firma Goliassch-Berlin in den Dimensionen 1900×52 außen $\times 0,5$ mm hergestellt wurde und aus 13 Ni, 65 Cu, 22 Sn bestand. Die elektrische Leitfähigkeit ist etwa 20mal geringer als die des Silbers, somit die durch Induktionsströme erzeugte Wärme relativ niedrig. Nach mechanischer Reinigung habe ich dieses Rohr in einem elektrisch geheizten (110 Volt 30 Ampere) Glasrohr an der Gaedeschen Kapselpumpe 12 Stunden lang auf ca. 380° , sodann mit der Gaede-Hg-Pumpe unter Vorschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Waschflasche ca. 3 Stunden lang auf $380-400^\circ$ erhitzt und schließlich noch kalt 9 Stunden lang einem Kohleabsorptionsvakuum ausgesetzt. In der ersten Periode dieser Prozedur kondensierten sich an der kalten Pumpenleitung beträchtliche Mengen einer braunroten öligen Flüssigkeit.

Die Flanschen, mit denen die Enden dieses Rohres sorgfältig verlötet wurden, bestanden aus einem Bronzeguß, der nur sehr wenig Zn enthielt und sich infolgedessen gut verzinnen ließ, was des Vakuums wegen unumgänglich war. Auch das Neusilberrohr wurde außen verzinkt; innen dagegen mit einer rotierenden Stahldrahtbürste bearbeitet. Es ist von einem 65 mm weiten Messingrohr umgeben, das auf den Flanschen mit Isolierband und Messingspangen wasserdicht gehalten wurde. Kühlwasser tritt bei *A* unten ein und bei *B* oben aus. Die sich gut bewährenden Wasseranschlüsse zeigt Fig. 9 im Schnitt.

Sorgfalt erforderte die Ausbildung der Flanschendeckel für die Durchführung der Leitung vom Versuchskörper zum Elektrometer. Fig. 3 zeigt den oberen kompletten Verschuß, Fig. 5 nur die untere Durchführung durch den Bernsteinkonus. Der Deckel wird an dem mit Pfeil bezeichneten Rande *aufgelötet*. Damit das ohne Lötwasser erfolgen kann, werden beide Teile vorher sorgfältig mit einem bei ca. 98° schmelzenden Lot überzogen (15,5 Sn, 32 Pb, 52,5 Bi) und mittels des nur während des Lötens benutzten dreiarmligen Halters gegeneinandergepreßt. Mit einem kleinen LötKolben läßt man dann die Ränder zusammenfließen. Das in Fig. 3 ersichtliche schwache Profil der Lötänder ist der Wärmeableitung wegen

erforderlich. Das *Lösen* der Lötung erfolgte mit einem kleinen Stahl, dessen Halter auf den Rand des Deckels gesetzt und mit der Hand gedreht werden konnte. Die gut eingefassten Bernsteinstopfen wurden mit Marineleim (später mit Picein) eingesetzt, während die Deckel auf die Bohrung eines evakuierbaren Messinggefäßes gelötet waren, so daß der Kitt eingesaugt wurde.

Für die untere Durchführung (Fig. 5) kamen nacheinander die Ausführungsformen *a b c* zur Anwendung. Bei *a* wurde der Überwurf erst mit Lot ausgegossen, dann ausgebohrt und mit Stichflamme an das Lot des festen Konus anschließen gelassen; bei *b* und *c* der Kolben benutzt, *c* bewährte sich am besten. Einer zu starken Erwärmung des im Bernstein steckenden Konusteiles beugte die in Fig. 6 gezeichnete kupferne wasserdurchströmte Kühlvorrichtung vor, die oberhalb der Lötstelle aufgesetzt wurde.

Das *Versuchsrohr* selbst ist nach zwei verschiedenen Methoden zwischen den Durchführungskonusen des gut vertikal und sehr stabil montierten Vakuumrohres eingehängt worden. Bei den ersten Versuchen mit Silber liefen drei 0,5 mm dicke an drei kleinen Fahnen (Fig. 8) des Rohres autogen angeschweißte Drähte nach oben zum Zwischenstück Z_1 Fig. 7 und nach unten zu Z_2 Fig. 9. Sie endigten in kleinen mit Schneiden versehenen T-Stücken (Fig. 7 und Fig. 9 zeigen Auf- und Seitenriß), welche in radiale Schlitz des Randes der Zwischenstücke eingeführt, mit ihren Schneiden in 3 Rinnen saßen, die Sehnen des betreffenden Schnittkreises sind (Fig. 7). Der obere Teil des oberen Zwischenstückes Z_1 ist senkrecht zur Achse rechteckig durchbrochen und bis zu diesem Durchbruch von oben her axial durchbohrt. An einer Stelle — in Fig. 7 *vorn* — ist diese Bohrung aufgeschlitzt, damit die bandartige Einschnürung ($0,8 \times 2,8$ mm) hindurchgeführt werden kann, welche das kleine Tetraeder mit der Spitze des Deckelkonus verbindet. Die 3 Kanten des Tetraeders berühren in 3 Punkten den unteren Rand der axialen Bohrung. Analog greifen die zugespitzten Enden der *Feder* (Fig. 9) in das untere Zwischenstück Z_1 und den Stab (Fig. 9 und 5) ein. Diese Konstruktion bezweckte, ohne Lötung im Vakuum auszukommen auf Grund möglichst definierter Kontaktstellen. Tatsächlich setzen sich dank der Weichheit des Ag diese Druckstellen fest

ineinander und ich habe im ganzen Gehänge im Vakuum nichts von elektromotorischen Kräften, wie sie sonst wohl bei losen Kontakten auftreten, konstatiert. Später habe ich mich davon überzeugt, daß sauber ausgeführte gelötete Überbrückungen der Kontaktstellen für meine Zwecke ebenso ungefährlich waren und bin aus rein technischen Gründen (bessere Definition der Gehängeachse) bei den Nickelversuchen dazu übergegangen, nur je einen von der Mitte eines im Versuchsrohre befindlichen Querstabes (Fig. 8) ausgehenden 1 mm starken Draht zu benutzen. Die Feder war dann direkt mit dem Stab und dem Drahte verlötet. Der obere Draht wurde durch eine Querbohrung des Konus gezogen. Zur Herausführung des Thermoelementdrahtes war im oberen Bernsteinstopfen ein Silber- resp. Nickelstift vorgesehen (Fig. 9).

Zum Zwecke des *Einsenkens* des Versuchssystems in das Vakuumrohr befand sich über diesem eine eiserne Schiene, welche in einer Art Cardangelenk das Gehänge faßte und dieses durch den Rohrkonus des unteren Deckels hindurch mittels eines mit 1 kg belasteten Drahtes ohne Erschütterungen herabzulassen gestattete. Während des Verlötens am unteren Ende war das System mit 5 kg belastet, wobei sich die Feder um ca. 6 mm ausdehnte; dies gewährte eine genügende Spannung bei *erwärmtem* Gehänge.

Die Silberteile waren von der Firma W. C. Heraeus aus chemisch reinem Silber hergestellt. Vor dem Einbau habe ich sie ähnlich wie das Neusilberrohr im Vakuum entgast: 7 Stunden bei ca. 400° an der Gaede-Kapselpumpe und 20 Stunden bei teilweise über 400° an der Gaede-Hg-Pumpe (flüssige Luft davor!). Auch hier destillierte noch eine deutlich erkennbare Menge einer gelblichen Substanz heraus.

Die Nickelteile sind aus dem von den Vereinigten Deutschen Nickelwerken, Schwerte i. W. gelieferten Materiale hergestellt und einer analogen Behandlung unterzogen worden.

Alle Versuchsteile habe ich vor dem Einbau an der Drehbank mit rotierender Stahldrahtbürste bearbeitet, um eine dem Schaben resp. Drehen möglichst nahekommende Oberflächenbearbeitung überall gleichmäßig anwenden zu können.

Das Silber erwies bei späterer Demontage des Vakuumapparates eine tadellos „weiße“ Oberfläche.

Die *Federn*¹⁾ sind aus hartem Stahldraht (2 mm) hergestellt, nur die Enden wurden weich gemacht. Die für Ag-Versuche bestimmten wurden in den Langbein-Pfannhauserwerken, Leipzig direkt (ohne vorheriges verkupfern) mit einem sehr reinen Silberüberzuge versehen, wofür ich Hrn. Direktor Dr. Pfannhauser zu verbindlichem Danke verpflichtet bin. Die andere Feder wurde nach dem Einlöten in den Nickelstab vernickelt. Beide wurden im Vakuum mehrere Stunden auf ca. 150° erwärmt.

Die zur Evakuierung verwendete Gaede-Quecksilberpumpe lief während des Versuches dauernd. In einigen Fällen habe ich auch mit dem Kohleverfahren gearbeitet. Die Hg-Dämpfe wurden stets durch Kühlung mit flüssiger Luft dem Versuchsrohr ferngehalten. Bei dem Vorhandensein von so vielen Lötungen, Kittungen und sonstigen Stellen, die zur Gasabgabe disponieren, war es nicht zu verwundern, daß nach Abstellen der Pumpe das Vakuum etwas zurückging. Bei *dauerndem* Laufen wurde an dem Manometer, das dem Evakuierungswiderstande nach etwa ebensoweit von der Pumpe entfernt war wie der Versuchsapparat, ein Druck von ca. $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg gemessen. Beim Erhitzen wurde das Vakuum etwas schlechter, stellte sich aber ca. 10 Minuten nach Erreichung der Endtemperatur bereits wieder her. An dieser Stelle möchte ich bemerken, daß man als „kritischen“ Druck bezüglich des Vorhandenseins von *groben* Unsauberkeiten, welche undefinierte Oberflächenladungen des Systems bedingen können — aber quasi als kritischer Druck des Voltaeffekts, wenn man so sagen darf — einen solchen von ca. 10^{-4} mm Hg bezeichnen kann, man vergleiche hierzu die an Literatur nachweisen reiche Arbeit von E. Cohnstaedt †.²⁾ Unterhalb 10^{-4} mm habe ich im allgemeinen keinen Unterschied im Verhalten des Systems bemerkt. Natürlich darf man aus den Angaben des Manometers nicht unbedingt auf den Druck an

1) Prinzipiell umgehen könnte man die Feder dadurch, daß man das Gefäß selbst durch eine flachdosenartige Erweiterung federnd konstruiert.

2) E. Cohnstaedt †, Ann. d. Phys. **38**, p. 223. 1912; Die Wassertheorie usw., Beobachtungen zur Photoaktivität (als Manuskript). Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1912; Beobachtungen über die Wasseroberfläche von Glas und Metallen und über ihren Einfluß auf Druck und Elektrizitätsleitung in Vakuumröhren. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1912.

der Versuchskörperoberfläche schließen — es fehlt aber hier zurzeit noch eine brauchbare Methode der Druckbestimmung. Der Anschluß der Glasleitung (15 mm Innenweite) an das Metallgefäß (Fig. 3) war mit Marineleim gekittet — so daß innen möglichst wenig davon zu sehen war.

Als *Elektrometer* wurde ein Dolezaleksches Binantinstrument¹⁾ bezogen von Barthels-Göttingen, benutzt. Eine anfangs gewölbt hergestellte Nadel aus Silberfolie arbeitete schlecht und ich habe deshalb eine planparallele Schachtel herstellen und in den Langbein-Pfannhauserwerken platinieren lassen. Die Nadel bestand aus Silberfolie von 0,02 mm Dicke, hatte 42 mm im Durchmesser, 3 mm Loch- und 1 mm Schlitzbreite. Zur Verbindung mit dem oberen und unteren Zuführungsdrahte diente das der Entfernung der Nadelhälften voneinander entsprechende, an einer Stelle anhängend gelassene Silberstreifen. Beide Hälften wurden zwischen zwei geschliffenen Messingplatten ausgeglüht und in dem Fig. 10 abgebildeten Bernsteinflansch sauber gefaßt. Die Achse der Nadel bestand unten aus Silber, oben aus Aluminium. Aufhängedraht: 0,01 mm, unterer Zuführungsdraht: 0,004 mm, Spiegel: 6 mm. — Brauchbar wurde das Instrument erst durch *Verlötung* aller einzelnen Teile des beweglichen Organs. Halbschwingungsdauer ca. 40 Sekunden. Nach 2—3 Halbschwingungen herrschte praktisch Ruhe. An den Schachtelhälften lag ein Hilfspotential von ca. 160 Volt. Zur Verwendung kam eine kleine 1909 hergestellte Batterie nach Heerweg²⁾, zeitweise auch die auf demselben Prinzip beruhende große von mir³⁾ beschriebene Batterie. Die Mitte lag an Erde.

Die mit dem Anhängedraht verlötete Nadelhälfte war geerdet, von der anderen führte eine 0,25 mm starke Silberdrahtleitung in einem Messingrohrsystem von 18 mm innerer Weite zum Versuchsrohr. Die Ecken dieses Rohrsystems (Fig. 2) sind als rechteckige Dosen ausgebildet, deren aufgeschliffene Deckel durch je 4 Bolzen angepreßt werden, gestatten also leichtes Kontrollieren der Bernsteinrollen und eventuelles Ansetzen von „Anschlußplatten“. Zwischen der T-Stückdose und dem Elektrometer befindet sich ein Erdungs-

1) F. Dolezalek, Ann. d. Phys. 26. p. 312. 1908.

2) J. Heerweg, Phys. Zeitschr. 7. p. 663. 1906.

3) H. Horig, Phys. Zeitschr. 11. p. 1222. 1910.

kontakt Fig. 11. Ich habe es zunächst vermieden, hier Hg zu nehmen, vielmehr zwei mit Platin belegte Backen benutzt, die ohne Torsion mittels der unten sichtbaren Schraube fest gegeneinander gepreßt werden und das an dieser Stelle in die Silberleitung eingesetzte Pt-Drahtstückchen fassen. Dieser Kontakt arbeitet sehr sauber, was bei Hg nicht immer der Fall ist; Nachteil: er erfordert etwas mehr Zeit zur Bedienung.

Zur Bestimmung der Kapazitätsfunktion diene die in Fig. 13 abgebildete Vorrichtung. Dieser Messingkasten wird mit dem quadratischen Ausschnitt seiner Rückwand an die T-Stückdose angesetzt. Ein Bernsteinzylinder trägt ein kleines Konzentrationselement; von unten nach oben: Ag-Rohr, $(\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O})_1$, Glasöhrchen mit feiner Öffnung, unten mit $(\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O})_2$ eingetauchter Ag-Stift. Unten wird es verlötet mit dem vom Elektrometer kommenden Drahte, oben mit dem zum Versuchsrohr führenden. Links und rechts im Kasten befinden sich verschiebbare Messingstäbe mit Hg in den Enden. Links: Erdung des Elektrometers, rechts (mit Bernsteinquerstück): Kurzschluß des Elementes und Erdung der oberen Hälfte des Elementes. Ist bei offenem $L R$ ganz in die Höhe geschoben, so ist das Element kurz geschlossen und geerdet. Zieht man R herab, so wird *zuerst* der Erdschluß gelöst und *dann* die E.M.K. zwischen Elektrometer und Versuchssystem geworfen. Seitlich am Kasten ist eine Einführungsdüse aus Bernstein vorhanden, verschließbar durch eine Messingkappe. Der darüber befindliche Messingrohrstutzen ist für P_2O_5 bestimmt, innen ist Messingnetz vorgelötet. Solche Trockengefäße wurden auch an zwei der Eckdosen sowie am Elektrometergehäuse angesetzt.

Fig. 12 zeigt endlich einen Anschlußkontakt, der an der oberen Dose über dem Vakuumflansch angesetzt werden konnte um in einfacher Weise den Thermoelementdraht anschließen und freigeben zu können.

Die Bernsteinteile wurden aus Königsberger Material — hellgelbe trübe Qualität — hergestellt und *nicht* poliert, sondern nur mit dem trocknen Stahl bearbeitet.

Sämtliche dem geerdeten Systeme angehörenden Teile waren durch Drähte miteinander *verlötet* und es existierte am ganzen Apparat kein einziger Teil, der nicht mit der Erdleitung in direktem metallischen Kontakt gewesen wäre. —

Es fragt sich nun, welche Fehlerquellen bei der Messung etwa einen Effekt vortäuschen oder einen vorhandenen kompensieren können.

Zunächst besteht eine Kontaktpotentialdifferenz zwischen dem Versuchssystem und der Gefäßwand, respektiv dem Messingrohrsystem. Es kann somit eine Ionisation einsetzen, die die Elektrometernadel aufladen wird. Was in dieser Hinsicht außerhalb des Vakuumrohres vor sich geht, ist ziemlich belanglos, aber im Vakuum selbst kann sich der Ionisationsstrom mit der Temperatur ändern und dadurch ein Effekt vorgetäuscht werden. Deshalb habe ich Wert auf möglichst gutes Vakuum gelegt (bis 10^{-6} mm Hg) und den Schwerpunkt der Messungen in den Abkühlungsbeobachtungen gesucht. Die vorliegende Arbeit bezweckt lediglich die Fixierung einer Grenze, unter welcher der Effekt liegt — falls er überhaupt existiert. Es hat keinen Zweck mit dieser Anordnung eine größere Empfindlichkeit als die benutzte anzustreben. Die Untersuchung wird mit anderen Apparaten fortgesetzt. —

Eine Fehlerquelle ist ferner gegeben durch „Kontaktkräfte“ im Versuchssystem selbst. In dem benutzten Vakuum, immer unter 10^{-4} mm Hg, meist gegen $2 \cdot 10^{-6}$, dürfte von dem „Voltaeffekt“ nichts zu befürchten sein, es bleibt nur zu berücksichtigen die Kontaktkraft des Leitungs- resp. Elektrometernadelmateriale, das sich in Atmosphärendruck befindet, gegen das Metall im Vakuum. Diese Kontaktkraft kann natürlich geringen Schwankungen unterliegen, aber es ist kaum anzunehmen, daß sie den Versuchsoperationen im Vakuum parallel gehen würden, sie wird nur auf den Gang des Elektrometers von Einfluß sein. Dagegen kann durch die aus der Wärmeausdehnung des Versuchssystems resultierende Variation der Kapazität C_1 ein „Effekt“ vorgetäuscht werden. Der oben benutzte Faktor

$$\varphi = \frac{C_1}{C_0 + C_1}$$

ist dann als Funktion der Temperatur zu betrachten und man kann die Größenordnung angeben unter Benutzung der Formel

$$C_1 = \frac{l}{2 \ln \left(1 + \frac{a}{r} \right)}$$

worin l die Länge, r den Radius des Versuchsrohres, $r + a$

den des Vakuumrohres bezeichnet. Dann ergibt sich aus den Dimensionen des Apparates, daß innerhalb des in Betracht kommenden Temperaturbereiches für ein Grad Temperatursteigerung der Faktor φ sich ändert um ungefähr $\Delta \varphi = 3,3 \cdot 10^{-5}$, so daß man mit einer Potentialvariation von

$$\Delta V_0 = E \cdot 3,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$$

zu rechnen hat, wenn E die Kontaktkraft zwischen dem System im Vakuum und den außen gelegenen Teilen ist. Welchen Betrag E hat, kann ich nicht angeben; nimmt man 0,1 Volt an, so würden diesem $3,3 \cdot 10^{-6}$ Volt rund 0,006 mm Ausschlag am Elektrometer entsprechen, ein Betrag, der bei den Messungen nicht in Betracht kommt. Selbst wenn man $E = 1$ Volt annimmt, bleibt man noch unterhalb des Wertes, den man elektromagnetisch für den Effekt berechnen kann: der Größenordnung nach 10^{-4} Volt pro Grad.

Bezüglich einer eventuellen Änderung der diskutierten Kontaktspannung als Funktion der Zugbelastung des Gehänges ist zu vermuten, daß die hierdurch bedingten Einflüsse minimal sind.

Außer diesen von der Temperatur nicht oder nur indirekt abhängenden E.M.K. können sich *thermoelektrische Kräfte* störend erweisen. Trotz der Homogenität des verwendeten Materiales werden sich infolge der spannenden Feder und der verschiedenen Querschnitte thermoelektrische Kräfte ausbilden. Aus Versuchen, die ich zur Ermittlung der Größenordnung dieser Spannungen an Cu und Ag der benutzten Qualität anstellte, ergibt sich, daß bei einer Spannung der Feder von 5 kg und einer Temperatur des Ag-Rohres von 150° auf diese Weise Potentialdifferenzen von $6,5 \cdot 10^{-7}$ Volt zustande kommen können. Ich habe auch die aus dem Gehänge und den Leitungsdrähten im Messingrohrsystem gebildete Schleife an das Galvanometer gelegt und beim Heizen des Ag-Rohres keinerlei Ströme konstatiert, die zu einem in Betracht kommenden Spannungsabfall zwischen Elektrometer und Versuchskörper hätten führen können. Die Spiralfeder selbst war um Kontaktkräfte zu unterdrücken versilbert bzw. vernickelt, und mit einem dünnen Drahte überbrückt um den Einfluß der thermoelektrischen Spannungen zu vermindern. Hier will ich auch die Rolle des in einigen Versuchsreihen im Vakuumrohr belassenen Thermoelementdrahtes beleuchten, der zur Eichung

des Versuchskörpers auf die Versuchstemperatur diene. Die Situation gibt im Prinzip Fig. 14. Wir denken uns die Spannungen des Thermoelements M_1/M_2 zerlegt in ihre möglichen Komponenten E_0, E_1, E_2 :

$$(2) \quad E(M_1, M_2) = E_0 + E_1 + E_2,$$

und zwar E_0 im ΔT von M_1, E_1 in der Lötstelle ($T_1 = \text{hoch}$) zwischen M_1 und M_2 (—.—.—.), E_2 im ΔT von M_2 . Es

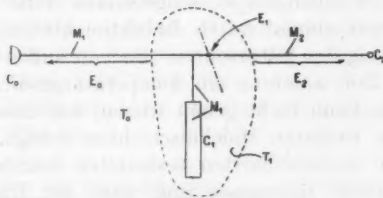


Fig. 14.

genügt für unsere Zwecke C_0, C_1, C_2 als voneinander unabhängig zu betrachten, so daß entsprechend Formel (1) folgende drei Potentiale zu superponieren sind:

$$(3) \quad \begin{cases} V_0(E_0) = E_0 \frac{C_1 + C_2}{C_1 + C_2 + C_0}, \\ V_0(E_1) = E_1 \frac{C_2}{C_1 + C_2 + C_0}, \\ V_0(E_2) = E_2 \frac{C_2}{C_1 + C_2 + C_0}, \end{cases}$$

woraus sich mit $C_1 + C_2 + C_0 = C$ ergibt.

$$(4) \quad V_0(E) = \frac{C_2}{C} E + E_0 \frac{C_1}{C}.$$

Es dürfte C_2/C ungefähr $1/100$ betragen, während $C_1/C = 0,63$ ist. Bei den Ag-Versuchen betrug $E: \text{Ag}/\text{Cu} = 8 \cdot 10^{-7}$ Volt/Grad; bei den Versuchen mit Nickel war $\text{Ag}/\text{Ni} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ Volt/Grad. Da man für E_0 ungefähr $\pm 10^{-5}$ als Meßgrenze betrachten muß, so sieht man, daß der erste Term gegen den zweiten vernachlässigt werden darf und man ist *berechtigt* — sofern man gleiche Sauberkeit annimmt, sogar *verpflichtet* — sowohl die Versuchsreihen *mit* wie *ohne* Thermo draht zur Berechnung des Gesamtmittelwertes des zu messenden Koeffizienten heranzuziehen.

Eine ganz analoge Betrachtung hat man auf den Fall anzuwenden, daß auf dem Versuchskörper Unsauberkeiten geringer Ausdehnung sich befinden, die zwischen sich und dem Metall eine E.M.K. herstellen. Der Potentialbeitrag zu V_0 wird im allgemeinen nur gering sein können.

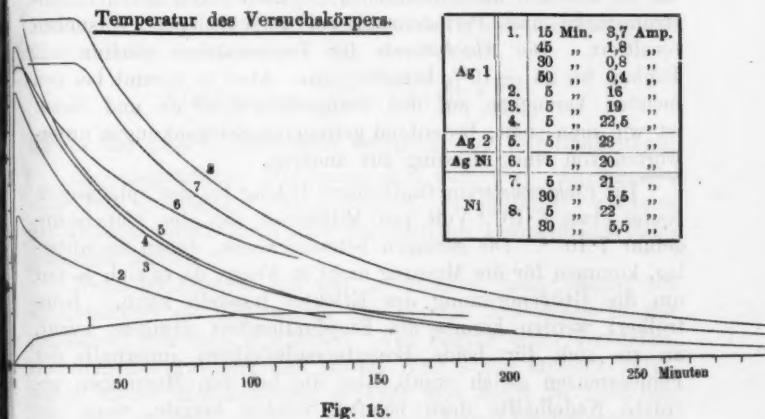
Endlich möchte ich noch eines prinzipiell interessanten Umstandes gedenken: die Art der Erwärmung bringt es mit sich, daß auch die *Wandung* des Vakuumrohres (siehe Tafel) an dem den Versuchskörper umgebenden Teile mit erwärmt wird, und zwar einmal durch Induktionsströme, andererseits durch Strahlung des Silberrohres. Da von außen gekühlt wird, muß in der Rohrwandung ein Temperaturgradient vorhanden sein und man kann nicht genau wissen, wie dieser in den der Zylinderachse nächsten Molekülschichten erfolgt. Würde der innersten, am unmittelbarsten bestrahlten Schicht eine relativ hohe Temperatur zukommen und wäre der fragliche Effekt auch in Neusilber von derselben Größenordnung vorhanden wie im Ag oder Ni, so könnte das Potential V_0 dadurch beeinflußt werden. Von diesem, wie mir scheint, aber wenig gravierenden Gesichtspunkte aus wäre es gut, die Versuche noch in gänzlich anderer Technik zu wiederholen. —

Das sind die wichtigsten physikalischen Schwierigkeiten die vorhanden sind, indessen muß man bedenken, daß diese eventuellen Effekte sich nicht alle im ungünstigsten Sinne superponieren müssen, sondern sich ebensogut kompensieren können. Dadurch ist wohl auch erklärlich, daß der „Gang“ des Elektrometers nicht immer der gleiche war. Man vergleiche hierzu die verschiedenen Kurven Figg. 19, 20 u. 22 bis 26.

Die *Versuche* selbst waren recht zeitraubend und mühevoll — aus diesem Grunde habe ich die Messungen nicht mit der theoretisch erwünschten Vollständigkeit und Präzision durchführen können und schließlich abgebrochen um sie mit anderen Apparaten fortzusetzen. Jede neue Zusammensetzung des Apparates involvierte mannigfache technische Schwierigkeiten — namentlich betreffs des Vakuums, auf die ich hier nicht eingehen. Die gesamten Messungen zerfallen in folgende *Serien*.

- I. Ag-Rohr mit drei 0,5 mm starken Ag-Drähten und konstantem Thermoelementdraht. (Das auf p. 528 beschriebene komplizierte Silbersystem ohne gelötete Überbrückungen). Nur zur Ermittlung der Temperaturkurve 1 benutzt (Fig. 15).

- II. Dasselbe System aber ohne den konstanten Draht. Sphärische Binantennadel aus Ag. Vakuum ca. 10^{-3} mm Hg, hierzu Kurve 1, Fig. 15.
- III. Dasselbe System aber mit Cu-Thermoelementdraht. Gelötete Silberdrahtüberbrückungen der Gehängekontakte. Plane Binantennadel aus Silber (bei *allen* folgenden Versuchen benutzt). Temperaturkurven 2, 3, 4, Fig. 15. Vakuum $2 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.
- IV. Ag-Rohr mit drei 1 mm starken Ag-Drähten, Cu-Thermoelementdraht, gelötete Überbrückungen. Nur zur Aufnahme von Temperaturkurven. Vakuum zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ und $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.
- V. Dasselbe System ohne den Cu-Draht. Temperaturkurve Nr. 5, Fig. 15.



- VI. Ag-Rohr mit einem 1 mm starken Ni-Draht, Ag-Thermoelementdraht, gelötete Überbrückungen. Vernickelte Feder. Vakuum bis $4 \cdot 10^{-6}$ mm Hg, Temperaturkurven Nr. 6, Fig. 15.
- VII. Ni-Rohr mit 1 mm starkem Ni-Draht, Ag-Thermoelementdraht. Temperaturkurven Nr. 7, Nr. 8, Fig. 15. Vakuum meist $8 \cdot 10^{-6}$, teilweise 10^{-6} mm Hg.
- VIII. Dasselbe System ohne den Ag-Draht. Vakuum etwa $2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg.

7) Die *Temperaturen* des Versuchsrohres als Funktion der Zeit sind in Fig. 15 gegeben. Die Kurven sind aufgenommen mit dem aus dem Versuchssystem selbst und einem an das Rohr gelöteten Konstantan, Cu- oder Ag-Drahte. Mit Ausnahme der Kurve 1 erfolgte das Anheizen immer in 5 Minuten, worauf das System sich selbst überlassen in exponentiellem Charakter abkühlte. Bei Nr. 7 u. 8 wurde durch Übergang zu einer geringeren Stromstärke (etwa 5,5 Amp.) die Temperatur ziemlich gut konstant gehalten. Da die Eichung dieser Thermo-elemente nicht direkt an dem Versuchssystem vorgenommen werden konnte, so wurde die E.M.K. von Elementen, die aus demselben Drahtstücke hergestellt waren, zugrunde gelegt. Übrigens kommt ein daher rührender Fehler nicht in Betracht, gegenüber der Ungenauigkeit dieser Art Temperaturmessung wie sie aus den unvermeidlichen Schwankungen der Wechselstromstärke und Periodenzahl bei verschiedenen Versuchen resultiert. Die *Absolutwerte* der Temperaturen dürften mit Fehlern bis zu $\pm 10\%$ behaftet sein. Aber es kommt bei den meisten Versuchen auf den *Temperaturabfall* an und dieser ist wie man sieht, bedeutend geringeren Schwankungen unterworfen von einer Messung zur anderen.

Die *Elektrometerempfindlichkeit* betrug bei der sphärischen Nadel etwa $6 \cdot 10^{-4}$ Volt pro Millimeter, bei der planen ungefähr $7 \cdot 10^{-4}$. Die geringen Schwankungen, denen sie unterlag, kommen für die Messung nicht in Frage, da es sich ja nur um die Größenordnung des Effektes handeln kann. Kontrolliert werden konnte die Empfindlichkeit übrigens leicht, da sie sich für beide Binantennadelhälften innerhalb der Fehlergrenzen gleich ergab, also die bei den Messungen geerdete Nadelhälfte dazu benutzt werden konnte, wenn die am Versuchssystem liegende mit dem Pt-Kontakte geerdet wurde.

Die Bestimmung des Kapazitätenverhältnisses

$$\varphi = \frac{C_1}{C_0 + C_1}$$

erfolgte mit dem schon beschriebenen Konzentrationselementchen, das an der T-Stückdose zwischen Versuchssystem und Elektrometer eingesetzt werden konnte.¹⁾ Das Verhältnis des

1) φ läßt sich natürlich auch rechnerisch ungefähr schätzen.

Elektrometerausschlages bei Erdung des am Vakuumsystem liegenden Poles zu dem Ausschlage beim „Einwerfen“ des Elementes gibt, von einer sofort zu erwähnenden Korrektur abgesehen, direkt den obigen Bruch. Die wiederholt ausgeführten Bestimmungen ergaben hierfür im Mittel den Wert $\varphi_1 = 0,63$, der allerdings wegen der schlechten Definition der Hg-Kontakte höchstens auf $\pm 5\%$ genau sein dürfte. Durch eine Korrektion ist noch dem Umstande Rechnung zu tragen, daß das Element nicht genau da wo der Temperatursprung beim Versuch auftritt, eingesetzt werden kann. Man kann die Kapazität des Leitungsdrahtes im Messingrohrsystem sowie die der Konusse in den Vakuumrohrdeckeln ungefähr berechnen und gelangt dann zu dem Werte $\varphi = 0,5$. Es ist also innerhalb einer für die Festlegung der Größenordnung des eventuellen Effektes genügender Genauigkeit die Gleichung zu benutzen: $\Delta V_0 = \Delta E \cdot 0,5$, oder wenn a der Ausschlag des Elektrometers in Millimeter ist:

$$E(\Delta T = 1) = \frac{a \text{ mm}}{\Delta T} \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$$

für die der planen Silbernadel entsprechende Empfindlichkeit.

Die ausgeführten Messungen sind zum Teil „Aufstiegs“- , zum Teil „Abstiegs“-Beobachtungen, je nachdem während der Temperaturerhöhung oder während des Temperaturabfalles gemessen wurde.

Wenn der Apparat kalt war, so erfolgten nach Öffnung des Pt-Kontaktes im allgemeinen nur geringe Ausschläge in der „Meßzeit“ von 10–20 Minuten. Vor Beginn eines Versuches, nachdem das Vakuum den besten Wert schon erreicht hatte, wurde dieser Kaltausschlag geprüft und meist zu 1–2 mm gefunden, oft auch geringer, ich komme darauf bei Besprechung der Kurven zurück. Von der erforderlichen Güte der Isolation des Versuchssystems habe ich mich mehrfach dadurch überzeugt, daß ich dem System ein definiertes Potential erteilte und beobachtete nun, wieviel sich dies während der Versuchszeit änderte. Man erhielt dabei zwei Typen von Kurven; bei dem einen, in Fig. 16, die obere Kurve, war die Veränderung des erteilten Potentials während der Versuchszeit praktisch Null (vgl. die vertikale Strecke bei A und C entsprechend Potentialanlagen und Erden), bei dem andern war die zweite Strecke kleiner, es erfolgte ein Knick der Elektrometergang-

kurve. Dieser „Winkel“, wie ich mich im folgenden kurz ausdrücken will, trat in charakteristischer Weise sowohl beim

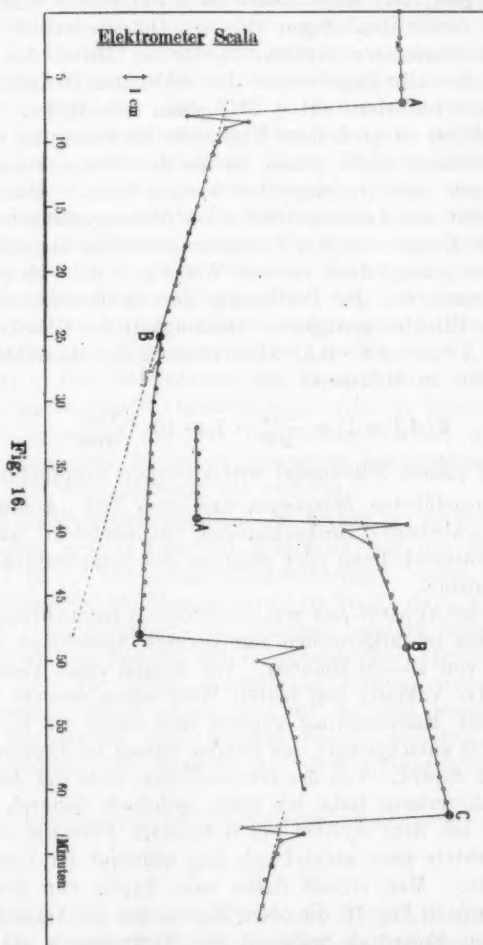


Fig. 16.

Arbeiten mit kaltem wie geheiztem System auf und war im allgemeinen von derselben Größenordnung. Über sein Zustandekommen läßt sich nichts Genaues sagen, manchmal trat

er schon vor dem Erhitzen auf, mitunter blieb er ganz aus. Es handelt sich wohl um eine Störung, die durch *verschiedene* Ursachen vorwiegend bei erwärmtem System *ausgelöst* wurde.

Während bei den Aufstiegsmessungen die Ausschläge im allgemeinen an den ersten Tagen nach der Zusammensetzung des Apparates besonders groß waren und dann auf einen gewissen Normalwert herabgingen, war beim Abstieg eine solche Veränderlichkeit im allgemeinen nicht zu konstatieren. Dieser Aufstiegsausschlag für Temperatursteigerung von $\Delta T=0$ bis zum Maximalwerte von etwa 170° war übrigens bei allen Versuchen von derselben Größenordnung und zeigte sich so-

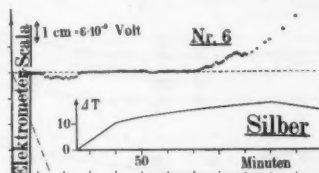


Fig. 17.

fern man im Vakuum von etwa 10^{-4} mm Hg erreicht hatte im wesentlichen unabhängig vom Drucke. Das Elektrometer wurde dabei *positiv* aufgeladen.

Prima vista könnten diese Ausschläge als der gesuchte Effekt gedeutet werden, doch ist dies nicht haltbar, namentlich

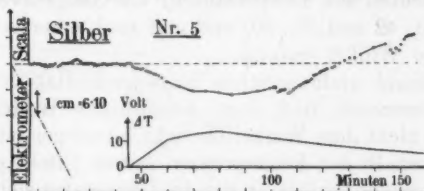


Fig. 18.

deshalb, weil man bei einer weiteren Steigerung der Temperatur von einem gewissen schon vorhandenen ΔT ab *keine* weiteren derartigen Effekte mehr bekommt. Es handelt sich wohl um die nur bei *Beginn* der Erwärmung auftretende Verdampfung von Unsauberkeiten, die sich auch bei stundenlangem Heizen in gutem Vakuum nicht haben entfernen lassen.

Fig. 17 zeigt eine Kurve der Serie II, bei der die maximale Temperatur nur 38° betrug. Gerade beim *Anstieg* der Temperatur ist hier innerhalb der Fehlergrenzen kein Effekt da, die Kurve ist im Sinne der strichpunktiierten Linie auf die Horizontale gesichert wegen des großen Ganges. Fig. 18 derselben Serie könnte als Effekt gedeutet werden aber man wird der vorigen mehr Gewicht beilegen. Ich führe dies nur an um den Sauberkeitsgrad dieser ersten Versuche zu illustrieren:

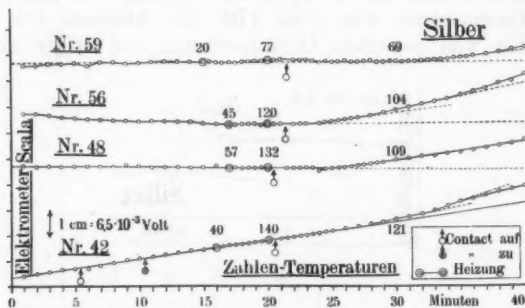


Fig. 19.

Der Serie III entnommen ist die Fig. 19. Man sieht wie während des stärksten Temperaturabfalls (die eingeschriebenen Zahlen bedeuten die Temperaturen) die Gangkurve geradlinig fortgeht (Nr. 42 und Nr. 59) und erst nach einer gewissen Zeit der ominöse Winkel einsetzt.

Auf Grund umfangreichen Kurvenmaterials habe ich die Ansicht gewonnen, daß dem *geradlinigen* Weitergehen der Kurve und nicht dem Winkel Gewicht beizulegen ist, das heißt, daß er innerhalb der Fehlergrenzen *keinen* Effekt gibt. Denn daß gerade in der Periode, in der die Temperatur sich am *raschesten* ändert, der Effekt so kompensiert würde, daß eine gerade Linie zustande kommt, ist wohl das Unwahrscheinlichste.

Einen etwas anderen Charakter zeigt die Fig. 20 aus der Serie V. Hier herrscht das Auftreten des Winkels entschieden vor, *aber er zeigte sich im Mittel unabhängig von dem Betrage der Temperaturänderung* in derselben Zeit. Die auftretenden Winkel sind bei einer und derselben Abkühlungskurve recht nahe gleich, obwohl die ΔT sich wie 10 : 1 verhalten. Die

Extrapolation ist natürlich mit Unsicherheiten behaftet, über das Prinzipielle kann aber kein Zweifel bestehen.

Würde man auf Grund dieser Kurven für die Differenz

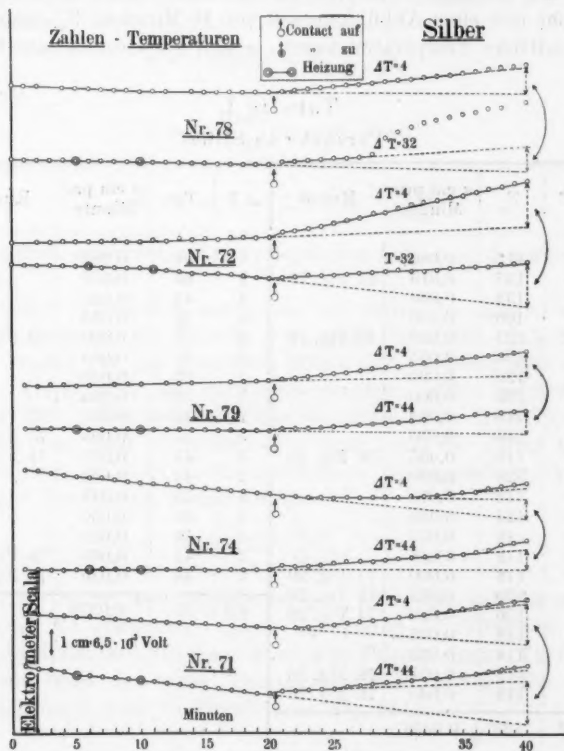


Fig. 20.

der beiden ΔT , etwa für 40° einen Effekt von ± 2 mm zu lassen, so wäre

$$E(\Delta T = 1) = \pm 7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}.$$

Aus Nr. 42 in Fig. 19 kann man auf $\pm 1,4 \cdot 10^{-5}$ schließen.

Für eine rechnerische Verwertung der Serie III und V habe ich nur *Abstiegswerte* benutzt, weil die *Anstiegsbeobachtungen*

hier zu unsauber waren. Für zwei verschiedene Temperaturgebiete, ein hohes und ein tiefes, habe ich die Ausschläge *pro Minute* ermittelt — entsprechend raschem und langsamem Abfall — und die Mittelwerte verglichen. Dies zeigt Tab. I. ΔT entspricht hier einer Abkühlungszeit von 10 Minuten, T_m bedeutet die mittlere Temperatur hierzu, α den Elektrometerausschlag

Tabelle I.
Versuche an Silber.

ΔT	T_m	α cm pro Minute	Kurve	ΔT	T_m	α cm pro Minute	Kurve
17	115	0,080		7	76	0,080	
13	133	0,015	42 Fig. 19	7	69	0,050	
13	133	0,050		4	48	0,080	
15	100	0,070		10	76	0,055	
18	123	0,030	48 Fig. 19	8	72	0,000	59 Fig. 19
18	136	0,055		5	63	0,085	
18	136	0,090		1	27	0,050	
18	136	0,000		5	53	0,088	
17	115	0,060		2	45	0,070	71 Fig. 20
18	126	0,070		5	57	0,095	75 Fig. 20
16	110	0,065	56 Fig. 19	2	43	0,038	74 Fig. 20
18	128	0,050		2	43	0,060	
16	112	0,075		4	52	0,048	
19	124	0,050		5	60	0,050	
18	119	0,055		2	38	0,033	
18	118	0,048		2	42	0,050	78 Fig. 20
18	118	0,090	71 Fig. 20	2	44	0,046	79 Fig. 20
18	120	0,093	72 Fig. 20				
17	136	0,040	74 Fig. 20	4,3	53	0,0576	
18	118	0,065					
18	118	0,035					
18	119	0,052	78 Fig. 20				
18	119	0,040	79 Fig. 20				
17,2	122	0,0556					

in cm pro Minute. Die α sind ermittelt aus Kurven, von denen in Figg. 19 u. 20 einige reproduziert sind, durch Abgreifen des Ordinatenstücks zwischen der ausgezogenen und gestrichelten Linie. Die linke Tabellenhälfte bezieht sich auf $T_m > 80$, die rechte auf $T_m < 80$. Die Mittelwerte am Fuße der Tab. II ergeben, daß einem Temperaturabfall von

$$\frac{17,2 - 4,3}{10} = 1,29 \text{ Grad pro Minute}$$

ein Ausschlag von

$$0,0556 - 0,0576 = - 0,002 \text{ cm pro Minute}$$

entsprechen würde, falls man ihn als eine Funktion der Zeit betrachtet:

$$\alpha = \left(\text{const.} + \beta \cdot \frac{dT}{dt} \right) t,$$

so daß

$$\beta = - \frac{0,002}{1,29} \text{ cm pro Grad}$$

ist und somit

$$E(\Delta T = 1) = 2,17 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Grad}}{\text{Volt}}$$

sein würde, entsprechend einer negativen Aufladung des warmen Endes.

Selbstverständlich kann man auf Grund so differierender Zahlen, wie sie die Tabelle gibt, nicht schließen, daß diese Zahl in der Tat den gesuchten Effekt gibt, sondern man wird ihren Absolutwert als die *Grenze* ansehen, unter welcher er liegen kann. Den *einzelnen Kurven* dürfte mehr Gewicht beizulegen sein, und ich schließe aus ihnen, daß der Effekt beim Silber, falls er nicht durch unbekannte Störungseffekte kompensiert worden ist, *kleiner ist als*

$$\pm 2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}.$$

Ehe ich zu den Nickelversuchen übergehe, will ich noch die Serie VI erwähnen. Diese Anordnung — Silberrohr mit Nickeldrähten im Vakuum — kommt im Prinzip einem „Thermoelement ohne den einen Temperaturabfall“ gleich (Fig. 21a im Gegensatz zum Thermoelement Fig. 21b).

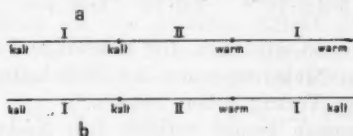


Fig. 21.

Sie müßte also, falls man den Spannungsabfall im Temperaturgefälle des Ag gegen die ganze thermoelektrische Kraft von $2,4 \cdot 10^{-5}$ Volt pro Grad vernachlässigen könnte, bei unserer

Anordnung einen Ausschlag von 0,017 mm auf wachsende Zahlen ergeben. Dies liegt jedoch, da auch hier der Störungswinkel wieder auftrat, innerhalb der Fehlergrenzen. Bei geradem Thermoelementsilberdraht wurde mit dem Elektrometer nach Vorzeichen und Absolutwert die thermoelektrische Spannung richtig gemessen, was dafür spricht, daß sich keine anderweitigen Thermokräfte superponierten.

Um möglichst nur einen Parameter zu variieren beim Übergang zu den Nickelversuchen, habe ich hier dieselbe Elektrometernadel, also die plane Silbernadel beibehalten.

Es ist hier folgendes zu bedenken. In Frage kommt hier im wesentlichen die „Volta“-differenz der Elektrometernadel gegen das *im Vakuum befindliche* Metall. Über die Größenordnung dieser Spannung bei dieser Anordnung läßt sich schwer etwas sagen. Da man bekanntlich mit ziemlicher Sicherheit annehmen kann, daß 2 Metalle im Vakuum keinen oder doch wenigstens nur einen wesentlich geringeren Volteffekt zeigen, so erscheint es sehr wohl möglich, daß die Voltaspannung eines und desselben Metalles in Luft und in Vakuum auch die Größenordnung von Zehntel Volt erreicht — mit anderen Worten daß es also ziemlich illusorisch ist, wenn man die in Atmosphärendruck befindliche Elektrometernadel aus dem gleichen Material herstellt wie das im Vakuum vorhandene Metall. Durch eine Nickelnadel wären neue Parameter in die Anordnung hineingetragen worden, und man kann nicht wissen, in welcher Weise der „Winkel“ der Gangkurve vom Elektrometer selbst mit abhängt. Berücksichtigt man endlich, daß selbst für eine Voltaspannung von 0,5 Volt, wie oben gezeigt, die Variation des Nadelpotentials infolge der mit der Erwärmung verbundenen Kapazitätsänderung nur

$$0,5 \cdot 3,3 \cdot 10^{-6} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ Volt pro Grad}$$

betragen würde, so wird man für erstmalige Festlegung einer Grenze bei den Nickelversuchen der Beibehaltung der Silbernadel doch den Vorzug geben müssen.¹⁾

Ganz allgemein gesagt verhielt sich *Nickel* im Vakuum „sauberer“ als Silber. Beim erstmaligen Anheizen bekommt man geringere und vor allem definiertere Ausschläge, während

1) Ich beabsichtige die Versuche weiter zu führen mit einer Anordnung, die eine gefährliche Kapazitätsvariation ausschließt.

man beim Silber den Eindruck hat, daß das Material dank seiner Weichheit Unsauberkeiten verschiedenster Art aufsaugt und sie nie völlig abgibt, sie vielmehr langsam im Verlaufe von Monaten aus dem Inneren nachdiffundieren läßt.

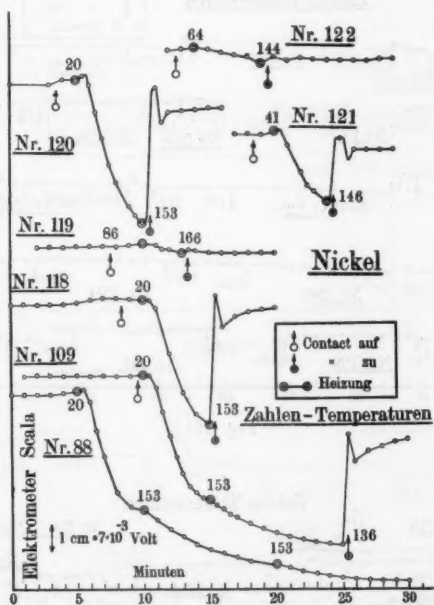


Fig. 22.

Die beim *Anstieg* von Zimmertemperatur auf ungefähr 153° erhaltenen Kurven (Beispiele siehe Fig. 22) könnte auf den ersten Blick als der gesuchte Effekt gedeutet werden. Da sich im Mittel für $\Delta T = 130^{\circ}$ ungefähr 40 mm ergeben (auf abnehmende Zahlen), so würde ein Effekt da sein, von

$$\frac{40}{130} \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} = 4,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}$$

im Sinne eines elektrisch negativer Werdens des warmen Endes. Frappant ist, daß dieser „Effekt“ trotz der Verschiedenheit der Metalle durchaus dieselbe Größenordnung aufweist wie beim Silber — die Anstiegskurven waren da sehr ähnlich, nur

bei den ersten Versuchen in ihrer Größe schwankend. Wenn man von Zimmertemperatur ausging, sind diese Ausschläge an

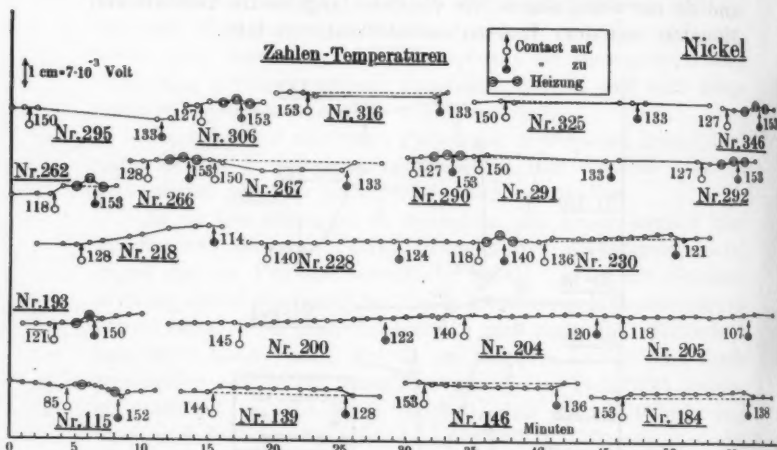


Fig. 23.

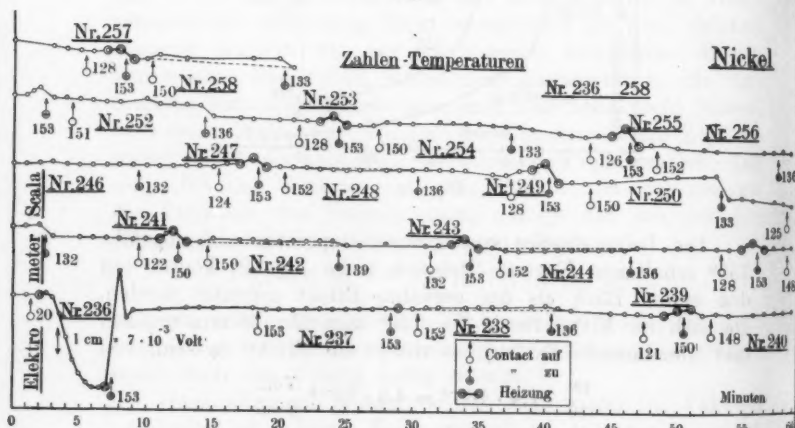


Fig. 24.

verschiedenen Tagen stets reproduzierbar gewesen. Trotzdem bin ich der Ansicht, daß es sich nur um eine nicht interessierende

Störung handelt. Denn wenn man — ähnlich wie es oben beim Silber schon erwähnt — von etwa 80° aus die Temperatur wieder steigert, so fällt dieser Anstiegseffekt wesentlich kleiner, ja schließlich sogar vom entgegengesetzten Vorzeichen aus, was

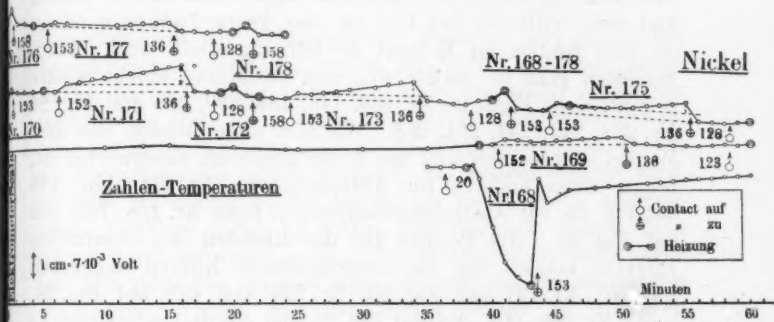


Fig. 25.

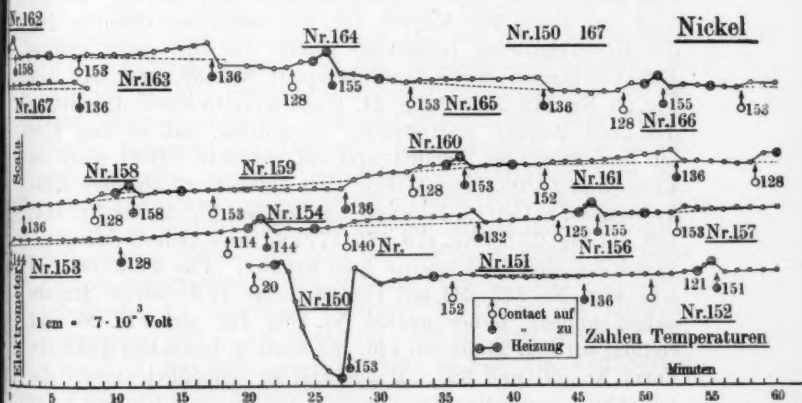


Fig. 26.

man dann bekommt ist analog den kleinen Variationen, die beim *Sinken* der Temperatur erhalten werden. Das zeigen Nr. 118 u. 119 sowie Nr. 120, 121, 122 der Fig. 22. Die *Abstieg*skurven beim Nickel zeigen ähnliche „Winkel“ wie bei den Silberversuchen, und eine genaue Durchmusterung der

Messungen läßt ziemlich scharf erkennen, daß auch hier *der gesuchte Effekt innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen liegen muß*. Außer dem hier positiv wie negativ auftretenden „Winkel“ ist unverkennbar ein Einfluß des Kontaktes vorhanden. Beim Öffnen des Erdschlusses erfährt die Kurve einen kleinen Knick, und zwar dürfte es sich hier um eine kleine Ladung handeln, die dem System im Moment der Öffnung erteilt wird. Beim Schließen geht sie wieder weg und die Kurve knickt wieder zurück: siehe Figur 23 Nr. 139, 146, 184, 230, 336 und Fig. 24 Nr. 238, 242, 244, 254, 258. Wie sich diese Störung mit dem Winkel superponiert und wie dieser graphisch auszuwerten ist, zeigen unter anderen für Abstiegskurven Nr. 171, 173, 175 auf Fig. 25, für Anstiegsbeobachtungen siehe Nr. 158, 160, 162 auf Fig. 26. Als Beispiel für die *Kleinheit* des eventuellen Effektes können von den reproduzierten Kurven angegeben werden: Nr. 151 auf Fig. 26, Nr. 246 und 248 auf Fig. 24, sowie Nr. 200, 204, 205 auf Fig. 23 und die drei Anstiegsbeobachtungen Nr. 266, 290, 292 derselben Figur. In diesen Fällen sind auch zufällig die Kontaktstörungen sehr gering. Ferner liegt eine Reihe von Kurven vor, bei denen sich offenbar nur die Kontaktstörung bemerkbar macht, die aber sonst keinen Effekt erkennen lassen, zum Beispiel: Nr. 139, 184, 316 auf Fig. 23, Nr. 242, 244 auf Fig. 24. Endlich ergibt eine Betrachtung der „mit Winkel“ auftretenden Ausschläge, daß es sich hier nur um Störungen handelt und der gesuchte Effekt nicht in Erscheinung tritt. Der Winkel tritt nämlich in *beliebiger Zeit*-koordinate, mitten im Intervall, auf, wie auf Fig. 26 bei Nr. 161, 163, auf Fig. 25 bei Nr. 173, 175, 177 und diese kleinen Störungsausschläge sind bald positiv bald negativ. Für letzteren Fall sehe man Nr. 242, 244 auf Fig. 24 (beide in derselben Stunde aufgenommen), ferner analog Nr. 159, 161 auf Fig. 26 und endlich auf Fig. 23 die Nr. 146, 184 sowie in besonders diskreter Form Nr. 291 und 325. Maßgebend ist schließlich immer die Gleichheit, respektive das gänzliche Fehlen eines Knickes beim Öffnen und Schließen des Kontaktes, denn es kann noch ein Gang des Elektrometers durch ganz äußerliche Ursachen, mechanische Einflüsse z. B., vorhanden sein. Insofern ist z. B. Nr. 218 auf Fig. 23 der Nr. 248 derselben Figur fast gleichwertig.

Aus einer solchen Diskussion der Beobachtungen schließe

ich, daß der fragliche Effekt für eine Temperaturvariation von rund 20° einen Elektrometerausschlag nur innerhalb der Grenzen von $\pm 0,5$ mm bewirken könnte. Und dem entspräche

$$E(\Delta T = 1) = \pm \frac{0,5}{20} \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} = \pm 3,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}.$$

Bemerken will ich noch, daß die kleinsten und saubersten Ausschläge immer erhalten werden bei größter Ruhe der ganzen Anordnung. Dagegen hatte innerhalb der schon erwähnten Grenzen die Güte des Vakuums entgegen anfänglicher Erwartung nur in zweiter Linie Einfluß. Im allgemeinen auch werden die Beobachtungen besser, je länger das System benutzt wird.

Um die Annahme, der Winkel sei bis zu einem gewissen Grade zufälliger Natur, zu prüfen, habe ich nach Ausscheidung einiger durch offenbare grobe Fehler entstellter Beobachtungen aus dem gesamten Material *nach verschiedenen Gesichtspunkten* Mittelwerte gebildet und bin immer wieder zu derselben Größenordnung gelangt. Diese Rechnung will ich skizzieren.

Da die Aufstiegsbeobachtungen bei den Nickelversuchen der größeren Anzahl nach als kleine Anstiege von höherer Temperatur aus gemacht wurden und sich hier von derselben Größenordnung ergeben wie die Abstiegsbeobachtungen, so habe ich in einer großen Tabelle sämtliche Ausschläge *pro ein Grad Temperaturanstieg* zusammengestellt; und zwar durchgängig berechnet als Differenz der Ordinaten beim Öffnen und Schließen, versehen mit folgender Korrektur. Aus Beobachtungen bei verschiedenen *konstanten* Temperaturen (z. B. Nr. 237 in Fig. 24) hatte ich den pro Minute durchschnittlich vorhandenen Effekt, der also per Definition nichts mit einer Temperaturvariation zu tun hat, als Funktion der Temperatur tabelliert. Er schwankte zwischen $+0,009$ cm bei Zimmertemperatur und $-0,0043$ cm bei 150° für eine Minute. Nun wurden A mit den unkorrigierten, B mit den korrigierten Werten die Mittelwerte berechnet:

a) als „Einzelmittel“

$$\frac{\sum \text{einzelne } \alpha}{\text{Zahl der } \alpha}$$

und

b) als Tagesmittel“,,

$$\frac{\sum \text{Tagesmittelwerte von } \alpha}{\text{Zahl der Tage}}$$

nach diesem Schema:

1. von Serie VII und VIII zusammen	} je nach a und b.
2. „ „ VII allein	
3. „ „ VIII „	
4. der Wert $\frac{VII + VIII}{2}$	

Und zwar wurde dieses ganze Schema angewandt auf

1. alle beobachteten Werte *ohne* Auswahl,
2. mit Auswahl (*a*, einzelne Tagesreihen, *β* nur einzelne Werte weggelassen).

Das sind im ganzen 48 verschiedene Gesichtspunkte für die Auswertung der Zahlen.

Es ergaben sich folgende Zahlen (cm pro 1 Grad Temperatursteigerung).

Tabelle II.

Versuche an Nickel.

A. Nicht korrigierte Werte.

B. Korrigierte Werte.

1. Ohne Auswahl.

I + II	a)	- 0,0048	} 0,0124 	- 0,0018	} 0,0039
	b)	- 0,0048		- 0,0150	
I	a)	- 0,0237		- 0,0240	
	b)	- 0,0460		- 0,0333	
II	a)	+ 0,0110		+ 0,0170	
	b)	+ 0,0360		+ 0,0307	
$\frac{I + II}{2}$	a)	- 0,0630		- 0,0035	
	b)	- 0,0050		- 0,0013	

2. Mit Auswahl. α) Tage weggelassen.

I + II	a)	- 0,0070	} 0,0060 	- 0,0080	} 0,0023
	b)	- 0,0140		- 0,0010	
I	a)	- 0,0053		- 0,0117	
	b)	- 0,0210		- 0,0023	
II	a)	+ 0,0039		+ 0,0042	
	b)	+ 0,0050		+ 0,0002	
$\frac{I + II}{2}$	a)	- 0,0067		- 0,0037	
	b)	- 0,0090		- 0,0011	

Tabelle II (Fortsetzung).

A. Nicht korrigierte Werte.

B. Korrigierte Werte.

β) Einzelwerte weggelassen.

I + II	a)	- 0,0013	0,0031		- 0,0020	0,0026
	b)	- 0,0100			- 0,0080	
I	a)	- 0,0240			- 0,0100	
	b)	- 0,0833			- 0,0144	
II	a)	+ 0,0170			+ 0,0050	
	b)	+ 0,0307			+ 0,0080	
I + II	a)	- 0,0035			- 0,0025	
2	b)	- 0,0013			- 0,0032	

Mittel aus dem ganzen Schema: - 0,0045

„ „ allen A-Werten: - 0,0057

„ „ „ B-Werten: - 0,0029

Am meisten Vertrauen dürfte der unter Ausscheidung einzelner Werte nach Methode a) aus den korrigierten *a* berechnete Mittelwert - 0,002 cm pro 1 Grad Temperaturanstieg verdienen, er entspricht auch den saubersten Beobachtungsreihen. Danach wäre

$$E(\Delta T = 1) = - 2,8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{Volt}}{\text{Grad}}.$$

Diese Berechnung betrachte ich nur als eine Bekräftigung der aus den Kurven abgeleiteten *Grenzen*. Zu demselben Zwecke habe ich endlich noch auf Grund der „korrigierten *a* mit Einzelauswahl nach Methode a) für Aufstieg und Abstieg *getrennt* erhalten in cm/Grad:

Serie VII
Aufstieg - 0,0052
Abstieg + 0,0087

Serie VIII
+ 0,0056
- 0,0043

Setzt man beide Serien mit gleichem Gewicht ein, so bekommt man als Mittelwerte aus beiden:

Aufstieg + 0,0002
Abstieg + 0,0022

Dem Abstieg ist mehr Wert beizulegen und es ist interessant, daß sich hier dieselbe Größenordnung wie oben, aber mit dem anderen Vorzeichen ergibt. Die ganze Betrachtung spricht durchaus dafür, daß es sich bei den „Winkel“-ausschlägen um keinen systematischen Effekt handelt, sondern um Stö-

runge, die *im Mittel* innerhalb der Versuchsfehlergrenzen bleiben.

Auf Grund der mitgeteilten Versuche ergibt sich also die

Zusammenfassung:

Die elektromotorische Kraft zwischen warmem und kaltem Silber oder Nickel übersteigt in dem Temperaturgebiete von $20 - 150^{\circ}$ Celsius nicht die Grenzen von $\pm 3,5 \cdot 10^{-5}$ Volt pro Grad Temperaturdifferenz. Das warme Metall befand sich in einem Vakuum von 10^{-5} bis 10^{-6} mm Hg.

Leipzig, Theoretisch-Physikalisches Institut der Universität, November 1913.

(Eingegangen am 28. November 1913.)

**3. Eine quantitative Untersuchung
der Absorptionsspektren von Lösungen mittels
des Radiomikrometers;
von Harry C. Jones und J. Sam Guy.¹⁾**

(A quantitative study of the absorption spectra of solutions by means
of the radiomicrometer.)

Ein kurzer Überblick über die früheren Arbeiten über die Absorptionsspektren von Lösungen, die Jones und Uhler²⁾, Jones und Anderson³⁾ sowie Jones und Strong⁴⁾ im hiesigen Laboratorium im Zusammenhange mit der Natur der Lösungen angestellt haben, ist bereits in einer deutschen Zeitschrift erschienen.⁵⁾

Ein ganz kleiner Teil der Ergebnisse, die Jones und Strong neuerdings erhalten haben, ist auch diskutiert worden.⁶⁾

Wir haben⁷⁾ die Arbeiten von Jones und Strong über

1) Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Lösungen, die im hiesigen Laboratorium seit acht Jahren im Gange sind. Bei diesen Untersuchungen werden wir durch eine Beihilfe unterstützt, die seitens der Carnegie Institution of Washington Hrn. H. C. Jones in freigebiger Weise gewährt worden ist. — Diese Mitteilung umfaßt das Kapitel 6 der Publikation Nr. 190 of the Carnegie Institution of Washington.

2) H. C. Jones u. H. S. Uhler, Carnegie Institution of Washington, Pub. Nr. 60; Amer. Chem. Journ. **32**, p. 526. 207. 1907.

3) H. C. Jones u. J. A. Anderson, Carnegie Institution of Washington, Pub. Nr. 110; Amer. Chem. Journ. **41**, p. 163. 276. 1909.

4) H. C. Jones u. W. W. Strong, Carnegie Institution of Washington, Pub. Nr. 130; Amer. Chem. Journ. **43**, p. 37. 97. 224. 1910.

5) H. C. Jones u. W. W. Strong, Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, p. 325. 1910.

6) H. C. Jones u. W. W. Strong, Carnegie Institution of Washington, Pub. Nr. 160; Amer. Chem. Journ. **45**, p. 1. 36. 113. 1911; **47**, p. 27. 126. 1912.; Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, p. 361. 1912.

7) H. C. Jones u. J. S. Guy, Carnegie Institution of Washington, Pub. Nr. 190; Amer. Chem. Journ. **49**, p. 1. 265. 1913.

die Absorptionsspektren von Lösungen bei hohen Temperaturen weiter ausgedehnt. Wir benutzten den dabei von Jones und Strong angegebenen geschlossenen Apparat. Dieser bestand aus einem goldplattierten Messingrohr, das an den Enden von Glasfenstern verschlossen war, die ihrerseits durch passende Schraubenköpfe an ihrem Platze gehalten wurden. Wir untersuchten die Absorptionsspektren einer ziemlich großen Anzahl wässriger Lösungen bis zu 200° aufwärts. Die Absorptionsbanden von Neodymsalzen wurden mit steigender Temperatur diffuser. Die beiden Banden $\lambda = 4275 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 5800 \text{ \AA.-E.}$ verbreitern sich bei steigender Temperatur schnell, und zwar erfolgt die Verbreiterung fast ganz nach der langwelligen Seite hin. Die Absorptionsspektren von Praseodymsalzen wurden durch eine Temperaturänderung nur wenig beeinflusst. Bei den konzentrierteren Lösungen werden alle Banden ein wenig verbreitert, während bei den verdünnteren Lösungen keine merkliche Veränderung vorliegt. Die Absorptionsbanden von Uranylsalzen werden bei Steigerung der Temperatur fast alle breiter, und zwar ist die Verbreiterung nach Rot zu besonders stark ausgeprägt. Bei mehreren Banden wurde die Mitte der Bande um volle 15 \AA.-E. nach Rot zu verschoben.

Wir haben ferner den *Einfluß der Verdünnung* auf die Absorptionsspektren von Lösungen untersucht. Die früheren Arbeiten von Jones und Anderson und von Jones und Strong hatten gelehrt, daß, falls die Verdünnung überhaupt einen Einfluß auf die Absorptionsspektren von Lösungen hat, dieser Einfluß in vielen Fällen sehr gering ist. Man muß daher, um diesen Einfluß zu untersuchen, besonders konstruierte Apparate bauen.

Die konzentrierteste Lösung, die wir benutzten, brachten wir in einen Trog, dessen Schichtdicke 0,5 cm betrug. Diese Lösung wurde dann auf das Hundertfache verdünnt und in einen Trog gebracht, dessen Schichtdicke 50 cm betrug. Darauf wurde die zweite Lösung auf das Fünffache verdünnt und das Licht durch eine Schicht von 250 cm Länge hindurchgeschickt. Auf diese Weise hatten wir in allen drei Fällen eine konstante Menge absorbierender Materie im Gange des Lichtstrahlenbündels. Die Dissoziation der konzentriertesten Lösung wurde bei 500 facher Erhöhung der Verdünnung sehr gesteigert. Durch Vergleichung der Spektrogramme für die drei Kon-

zentrationen irgendeiner gegebenen Substanz konnten wir sehen, welchen Einfluß eine Steigerung der Ionisierung oder eine Steigerung der Hydrierung auf die Absorptionsspektren hatte.

Die Neodymbande $\lambda = 5800 \text{ \AA.-E.}$ verbreiterte sich in der konzentriertesten Lösung um ungefähr 60 \AA.-E. , und zwar erfolgte die Verbreiterung nach dem roten Ende des Spektrums zu. Die Verbreiterung der Doppelbande $\lambda = 5150 \text{ \AA.-E.}$ erfolgte symmetrisch gegen beide Enden des Spektrums hin.

Temperatursteigerung und Konzentrierung der Lösung üben auf die Banden $\lambda = 4275 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 5800 \text{ \AA.-E.}$ dieselbe Wirkung aus. Diese Banden werden verbreitert. Die Bande $\lambda = 5100 \text{ \AA.-E.}$ wird durch Verdünnung verändert, aber nicht durch Temperaturveränderung. Dieser Umstand würde darauf hinweisen, daß diese Bande von Molekülen herrührt, die bei der Verdünnung in Ionen zerlegt werden. Da die Banden $\lambda = 4275 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 5800 \text{ \AA.-E.}$ durch Temperatur und durch Konzentration in derselben Weise beeinflusst werden, hängen sie wahrscheinlich mit den hydrierten Molekülen zusammen, da diese Einflüsse beide die Hydrate vereinfachen werden.

Die Bande $\lambda = 5100 \text{ \AA.-E.}$ wird durch Temperatur nicht merklich berührt; sie wird aber durch Änderung der Verdünnung beeinflusst. Diese Bande ist bei der konzentriertesten Lösung am breitesten. Da die Temperatur auf diese Bande wenig oder gar keinen Einfluß hat, so kann die Hydrierung mit ihr nichts zu tun haben. Da sich diese Bande verbreitert, wenn die Anzahl der Moleküle erhöht wird, so würde dies darauf hinweisen, daß sie von den unhydrierten Molekülen erzeugt wird. Die übrigen Neodymbanden werden weder durch Temperatur noch durch Verdünnung beeinflusst. Sie hängen daher mit den Atomen oder den Ionen zusammen.

Das Radiomikrometer.

Das bei der vorliegenden Arbeit benutzte Radiomikrometer bestand aus einer Schleife aus dünnem Kupferdraht, die in einem Magnetfelde aufgehängt war. Die größte Schwierigkeit beim Bau des Radiomikrometers war die Beschaffung von Kupferdraht, der frei von magnetischen Metallen war. Wenn das Kupfer magnetische Verunreinigungen enthielt,

entstand eine „magnetische Richtkraft“, welche die Empfindlichkeit des Instrumentes vernichtete. Den besten Kupferdraht erhielten wir von Leeds and Northrup in Philadelphia und von R. W. Paul in London. Die Außenschicht des Drahtes wurde in Salpetersäure abgeätzt, um etwa von dem Zieheisen her, in dem der Draht gezogen worden war, anhaftendes Eisen zu beseitigen.

Von den zur Herstellung des Thermoelementes dienenden Legierungen bestand die eine aus 90 Teilen Wismut und 10 Teilen Zinn, die andere aus 97 Teilen Wismut und 3 Teilen Antimon. Das Verfahren zum Aneinanderlöten der Legierungen und zum Anlöten an die Kupferdrahtschleife verdanken wir Hrn. Professor A. H. Pfund.¹⁾ Der leichte Glasstab wurde an dem Ende der Kupferdrahtschleife befestigt, das dem Thermoelement gegenüberlag. Er trägt den Spiegel, und das Ganze ist an einem Quarzfaden aufgehängt. Das ganze System wog etwa 20 mg und war so aufgehängt, daß die Kupferdrahtschleife zwischen den Polen eines starken Magnets hing. Das ganze System hing in einer Glasröhre, die oben durch einen eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen war und passende Fenster besaß, durch die das Thermoelement exponiert und der Spiegel beobachtet werden konnte. Der eingeschliffene Stopfen, an dem das ganze System hing, konnte gedreht werden, und dadurch konnte die Schleife in jede beliebige Lage gegen den Magnet gebracht werden. Der ganze Apparat war in Watte eingepackt, so daß nur das Thermoelement der Strahlung ausgesetzt war.

Das Radiomikrometer, das wir gebaut haben, hatte eine volle Periode von 8 Sekunden. Eine in einem Abstände von einem Meter aufgestellte Kerze gab einen Ausschlag von 15 cm, wenn wir das Licht nach Durchgang durch ein Glasfenster auf das Thermoelement fallen ließen. Wenn dieses Radiomikrometer in einem Vakuum aufgehängt wurde, ergab eine Kerze in einem Meter Abstand einen Ausschlag von 50 cm. Da Glas ungefähr die Hälfte der von der Kerze emittierten Energie absorbiert, wenn unser Radiomikrometer mit einem Steinsalzfenster versehen und entluftet worden war, so würde

1) A. H. Pfund, *Phys. Rev.* **34**, p. 228. 1912; *Phys. Zeitschr.* **13**, p. 870. 1912.

eine im Abstände von einem Meter aufgestellte Kerze einen Ausschlag von 100 cm ergeben.

Die von Spuren magnetischer Verunreinigungen in dem besten Kupferdraht herrührende „magnetische Richtkraft“ war natürlich um so größer, je empfindlicher das Instrument war. Wir benutzen unser Instrument deshalb nicht in einem Vakuum. Der Quarzfaden wurde so ausgewählt, daß eine Kerze in einem Meter Abstand einen Ausschlag von 16 cm lieferte. Das Instrument hatte eine volle Periode von 8 Sekunden, und diese Empfindlichkeit war für alle größeren Wellenlängen als $\lambda = 4500 \text{ \AA.}$ -E. ausreichend. Die Messungen konnten daher rasch ausgeführt werden, und die magnetische Störung war zu vernachlässigen.

Wenn die Energiequelle entfernt wurde, ging das Instrument bis auf 0,5 mm auf seinen ursprünglichen Nullpunkt zurück. Wiederholte Ablesungen stimmten untereinander bis auf 1 v. H. überein. Die Energiequelle war ein Nernstkörper; dieser war an eine Sammlerbatterie angeschlossen, die eine Spannung von 110 Volt und eine Stromstärke von 1,2 Ampere lieferte. Diese ergab sich als sehr konstant. Wir beließen indessen ein Amperemeter im Stromkreise.

Die Einzelheiten der Handhabung sind bereits beschrieben worden.¹⁾ Das Licht fiel nach dem Durchgange durch die Lösung und den Spalt des Spektroskops auf das Prisma des Hilgerschen Spektrokops. Ein zweiter Spalt wurde an Stelle des Okulars in das Spektroskop eingesetzt. Das Licht ging vom Prisma aus durch diesen zweiten Spalt und wurde dann auf das Thermoelement des Radiomikrometers fokussiert. Das Hilgersche Spektroskop hatte einen gerändelten Kopf, der so geteilt war, daß die Wellenlängen direkt abgelesen werden konnten. Durch passende Drehung dieses Kopfes konnte jede beliebige Wellenlänge auf das Thermoelement des Radiomikrometers geworfen werden. Das erste Problem, das wir mit Hilfe des Radiomikrometers untersuchten, war der *Einfluß der Verdünnung* auf die Absorptionsspektren von Lösungen. Wir verdünnten die Konzentration der Lösung und änderten die Schichtdicke der Lösung, durch die das Licht hindurchging in demselben Maße, so daß das Produkt aus der Konzentration n

1) H. C. Jones u. J. S. Guy, Phys. Zeitschr. 13. p. 649. 1912.

und der Schichtdicke d konstant blieb, also

$$n d = \text{konst.}$$

war.

Wenn das Lösungsmittel bei der Lichtabsorption keine Rolle spielt, müssen die Absorptionskurven für die verschiedenen Konzentrationen irgendeiner gegebenen Substanz direkt übereinanderfallen, da die Anzahl der auf der Bahn des Lichtstrahles vorhandenen absorbierenden Elemente konstant gehalten wird.

Eine Untersuchung der Durchlässigkeitskurven für Neodymchlorid lehrt, daß, je konzentrierter die Lösung ist, um so geringer die Durchlässigkeit ist, und um so *breiter* die Absorptionsbanden sind. Bei der verdünnteren Lösung ist indessen die *Intensität* der Banden größer, und mit zunehmender Verdünnung wird die Mitte der Bande nach dem Gebiete größerer Wellenlängen hin verschoben.

Ähnliche Beziehungen fanden wir beim Neodymbromid und beim Neodymnitrat. Mit zunehmender Verdünnung nehmen die Intensitäten der Banden zu, und die Mitten werden etwas nach der langwelligen Seite hin verschoben. Neodymsulfat und Neodymacetat wurden gleichfalls mittels des Radiomikrometers untersucht. Die Absorption des Acetats ist viel größer als die irgendeines anderen bisher untersuchten Neodymsalzes. Dies stimmt mit den Ergebnissen überein, die früher mit Hilfe des Gitterspektroskops und der photographischen Platte erhalten worden sind.¹⁾

Ein Vorzug des Radiomikrometers gegenüber dem Gitterspektroskop besteht darin, daß es uns in den Stand setzt, nicht nur die Lage der Banden zu messen, sondern auch ihre Intensitäten und die verschiedenen Intensitäten verschiedener Teile einer und derselben Bande. Es gestattet uns ferner, in einem weit größeren Wellenlängenbereich zu arbeiten. Die photographische Platte ist nur bis $\lambda = 7600 \text{ \AA.-E.}$ empfindlich, während man das Radiomikrometer bis $\lambda = 20000 \text{ \AA.-E.}$, oder gar bis $\lambda = 30000 \text{ \AA.-E.}$ anwenden kann.

Die Einzelheiten dieser Untersuchung über den Einfluß der Verdünnung auf die Absorptionsspektren von Lösungen sind bereits veröffentlicht worden.²⁾

1) l. c.

2) H. C. Jones u. J. S. Guy, Phys. Zeitschr. 13. p. 649. 1912.

Die Absorption von Licht durch Wasser in Verbindungen
zum Unterschiede von jener durch freies Wasser.

Das zweite Problem, das nach der radiomikrometrischen Methode angegriffen wurde, wird durch die vorstehende Überschrift bezeichnet.¹⁾ Die Absorptionsspektren einer großen Anzahl von Salzen verschiedener Elemente wurden zu Beginn dieses Universitätsjahres untersucht. Diese Spektren wurden mit der Absorption des Wassers verglichen, und zwar unter Verwendung derselben Wasserschichtdicken, wie sie das Wasser in den verschiedenen Lösungen besitzt. Die Schichtdicke des Wassers in der Lösung wurde aus der Konzentration und dem spezifischen Gewicht der Lösung bestimmt. Es erwies sich, daß die Absorption der Lösung *geringer* war als die einer Schicht Wasser von einer Dicke gleich der Schichtdicke des Wassers in der Lösung. Diese Beobachtung überraschte uns zunächst. Wir hatten bis dahin angenommen, daß in einer wässrigen Lösung das vorhandene Wasser gerade so viel absorbierte wie eine gleich starke Schicht reinen, nicht in Verbindung befindlichen Wassers. Die vorgenannte Beobachtung lehrte, daß diese Annahme durchaus falsch war. Wir konnten nicht mehr die Absorption einer Lösung messen, die Absorption des Wassers subtrahieren und dann schließen, daß der Rest die von der gelösten Substanz herrührende Absorption sei; denn das Wasser in der Lösung hat eine andere Absorption als eine gleich dicke Schicht reinen, nicht in Verbindung befindlichen Wassers.

Wir untersuchten darauf die Absorptionsspektren einer Anzahl von Substanzen in Trögen, deren Schichtdicke bequem und genau eingestellt werden konnte. Wir maßen die Absorptionsspektren von Wasser, das dieselbe Schichtdicke hatte wie das Wasser in den Lösungen. Wir fanden, daß bei gewissen Substanzen das reine Wasser undurchlässiger war als die Lösungen, und daß bei anderen Substanzen das Wasser durchlässiger war.

Wir bemerkten alsbald, daß Lösungen solcher Substanzen, die *stark hydriert* sind, *durchlässiger* sind als reines Wasser von der Schichtdicke des Wassers in der Lösung. Wässrige

1) J. S. Guy, E. J. Schaeffer u. H. C. Jones, Phys. Zeitschr. 14. p. 278. 1913.

Lösungen *nicht hydrierter* oder nur *schwach hydrierter Substanzen* sind nicht durchlässiger als reines Wasser von derselben Schichtdicke wie das Wasser in der Lösung, vorausgesetzt, daß die betreffenden Substanzen nicht selbst Licht absorbieren. Dies würde bedeuten, daß *Wasser in Verbindung mit dem gelösten Stoff eine geringere Lichtabsorption hätte als reines, nicht in Verbindung befindliches Wasser.*

Der Gegenstand des zweiten Teiles unserer Arbeit mit dem Radiomikrometer war die Nachprüfung dieses Punktes. Einige Einzelheiten über diese Untersuchung sind bereits veröffentlicht worden.¹⁾

Eine Untersuchung der Ergebnisse für Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat, das heißt für solche Substanzen, die sich mit sehr wenig Wasser verbinden, lehrt, daß bei sämtlichen untersuchten Wellenlängen die Lösung und eine Wasserschicht von derselben Dicke wie das Wasser in der Lösung praktisch dieselbe Durchlässigkeit hatten. Die gelöste Substanz verbindet sich nicht mit dem Lösungswasser, und das Wasser in der Lösung hat fast genau denselben Einfluß auf das Licht, den die gleiche Menge reinen Wassers haben würde. Das entspricht genau den Erwartungen, die wir nach unseren Kenntnissen von der Absorption des Lichtes durch gelöste Stoffe und durch das Lösungsmittel hegen würden.

Die Ergebnisse für Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Aluminiumsulfat, also für Salze, die in wässriger Lösung stark hydriert sind, lehren, daß *die Lösung häufig durchlässiger ist als dieselbe Wassermenge, die in der Lösung enthalten ist.*

Die größere Durchlässigkeit der Lösung im Vergleich zu dem Wasser in der Lösung muß auf irgendwelcher Wirkung der gelösten Substanz auf das Lösungsmittel beruhen. Die wichtige Frage ist nun: Worin besteht diese Wirkung?

Unsere früheren Untersuchungen über die Absorptionsspektren von Lösungen haben gezeigt, daß das Lösungsmittel einen ausgesprochenen Einfluß auf die Fähigkeit der gelösten Substanz, Licht zu absorbieren, haben kann. Das ist zuerst von Jones und Anderson²⁾ bewiesen worden. Diese Forscher

1) J. S. Guy, E. J. Schaeffer u. H. C. Jones, Phys. Zeitschr. 14, p. 278. 1913.

2) H. C. Jones u. J. A. Anderson, Zeitschr. f. phys. Chem. 74, p. 359. 1910; Carnegie Institution of Washington, Pub. Nr. 110.

fanden, daß in Wasser gelöstes Neodymchlorid eine Absorption hatte, die von der des in Methylalkohol gelösten Neodymchlorids sehr verschieden war. Seither haben Jones und Strong¹⁾ eine große Anzahl von Beispielen für denselben Gegenstand gefunden. Wir deuten den Einfluß des Lösungsmittels auf die Fähigkeit des gelösten Stoffs, Licht zu absorbieren, als Folge einer Verbindung zwischen einem Teile der vorhandenen Flüssigkeit und dem gelösten Stoffe. Hierdurch sind wir in der Lage, eine große Anzahl von Tatsachen zu erklären, die im hiesigen Institut zutage gefördert worden sind, und die keine andere Erklärung zuzulassen scheinen. Mit einem Worte: Die Solvattheorie, wie sie Jones²⁾ vor vierzehn Jahren aufgestellt hat, um die Theorie der elektrolitischen Dissoziation zu ergänzen, so daß wir eine Theorie der wirklichen Lösungen erhielten, die wir im Laboratorium anwenden, und nicht einfach eine Theorie idealer Lösungen, als welche die Theorie der elektrolitischen Dissoziation für sich allein angesehen werden muß, — diese Solvattheorie also hat bei der Erklärung der Erscheinungen, die bereits früher im Zusammenhange mit der Absorption von Licht durch Lösungen beobachtet worden waren, gute Dienste geleistet.

Wir sind geneigt, die in der vorliegenden Arbeit verzeichneten Erscheinungen mit Hilfe derselben Theorie zu erklären. Bei Lösungen solcher Stoffe, die, wie nach gänzlich verschiedenen Methoden nachgewiesen worden ist, nicht in merklichem Maße hydrieren, ist die Lichtabsorption seitens der Lösung und seitens einer Wasserschicht von der gleichen Dicke, die das Wasser in der Lösung hat, fast innerhalb der Versuchsfehlergrenzen dieselbe.

Bei solchen Stoffen indessen, die nachgewiesenermaßen komplexe Hydrate bilden, ist die Lichtabsorption seitens ihrer Lösungen sehr verschieden von der Lichtabsorption seitens einer Wasserschicht von gleicher Dicke wie die des Wassers in der Lösung. *Das Wasser in diesen Lösungen ist für gewöhnlich lichtundurchlässiger als die Lösung*, oder, was dasselbe mit anderen Worten ausdrückt, die Lösung ist durchlässiger als das in der Lösung vorhandene Wasser.

1) H. C. Jones u. W. W. Strong, Zeitschr. f. phys. Chem. 74. p. 325. 1910; 80. p. 361. 1912. H. C. Jones, Phil. Mag. (6) 23. p. 730. 1912.

2) H. C. Jones, Amer. Chem. Journ. 23. p. 89. 1900.

Die vernunftgemäße Erklärung für diese Erscheinung ist unserer Ansicht nach die, daß der Teil des Wassers, der mit dem gelösten Stoffe verbunden ist, ein geringeres Lichtabsorptionsvermögen hat als reines, freies, nicht in Verbindung befindliches Wasser. Die Tatsache, daß wir imstande sind, den Unterschied zwischen dem Wasser in der Lösung und reinem Wasser durch seine Wirkung auf das Licht nachzuweisen, betrachten wir als einen guten Beweisgrund zugunsten der Auffassung, daß das Wasser in der Lösung von reinem, freiem Wasser verschieden ist. Diese Verschiedenheit läßt sich, wie uns scheint, leicht dadurch erklären, daß ein Teil des in der Lösung vorhandenen Wassers sich mit der gelösten Substanz in Verbindung befindet.

Die Absorptionsspektren einer Anzahl von Salzen nach Untersuchungen mittels des Radiomikrometers.

Die im nachstehenden erörterten Ergebnisse, welche die Energiemessungen der Absorptionsspektren von Lösungen mit Hilfe des Radiomikrometers betreffen, wurden in der Weise gewonnen, daß wir die Intensität einer gegebenen Lichtquelle (nach dem Durchgange der Strahlen durch die Lösung) mit der Intensität derselben Lichtquelle nach dem Durchgange der Strahlen durch eine gleich dicke Wasserschicht verglichen. Mit einem Wort: die Schichtdicke der Tröge war in jedem Falle dieselbe. Wie bereits mitgeteilt worden ist, wurde ein Trog, dessen Schichtdicke 1 cm betrug, mit der Lösung gefüllt und in den Gang des Lichtstrahles eingeschaltet; dann wurde der Ausschlag des Instrumentes verzeichnet. Darauf wurde ein Trog von derselben Schichtdicke mit dem Lösungsmittel gefüllt und genau an derselben Stelle wie der frühere Trog eingeschaltet; alsdann wurde wiederum der Ausschlag des Instrumentes verzeichnet. Bezeichnen wir den ersten Ausschlag mit I , den zweiten mit I_0 , so erhalten wir das Verhältnis I/I_0 , und dieses stellt die prozentische Durchlässigkeit der Lösung, bezogen auf Wasser, dar. Dieses Verfahren wurde in dichten Abständen über das ganze Spektrum hin wiederholt und dabei eine Reihe von Punkten festgelegt, durch welche die Durchlässigkeitskurven gezogen werden konnten.

Es zeigten sich während des Verlaufes dieser Untersuchung fortwährend Erscheinungen, die eine sorgfältigere Erforschung einiger der im ultraroten Teile des Spektrums belegenen Ab-

sorptionsbanden nahelegten; gleichzeitig erschien es auch ratsam, die Absorptionsspektren einiger der gewöhnlicheren Salze des Kobalts, des Nickels u. a. m. nach dem Beerschen Gesetze aufzunehmen, da vor der vorliegenden Untersuchung noch keine genügende quantitative Untersuchung über das ultrarote Spektrum dieser Salze erschienen war.

Es ist klar, daß wir es, wenn es sich darum handelt, eine sorgfältige Untersuchung über die genaue Intensität der verschiedenen Teile irgendwelcher gegebenen Banden auszuführen, mit einer weit verwickelteren und schwierigeren Aufgabe zu tun haben als mit einer einfachen Lokalisierung der Banden. Aus diesem Grunde war es denn auch notwendig, unsere Apparatur zu verbessern und gleichzeitig bei der Ausführung irgendeiner bestimmten Operation tunlichst größere Sorgfalt anzuwenden.

Es stellte sich bald heraus, daß wir, wenn wir jenes Gebiet des ultraroten Spektrums untersuchen wollten, in dem das Wasser eine beträchtliche Absorption besitzt, daß wir dann unsere Lösungen nicht mit einer gleich dicken Wasserschicht vergleichen mußten, wie oben angegeben, sondern mit einer Schicht von der gleichen Dicke wie die des Wassers in der Lösung, die bei den konzentriertesten Lösungen viel geringer war als die tatsächliche Dicke des Troges, der die Lösung enthielt, da ja von der Schichtdicke des Troges ein Teil von dem gelösten Stoffe eingenommen wird. Selbst wenn wir eine derartige Korrektur vornahmen, ergab es sich, daß bei einer gegebenen Wellenlänge in den Absorptionsbanden des Wassers die Lösung größere Ausschläge ergab als das Lösungsmittel, das heißt, daß in diesen Gebieten die Lösung tatsächlich durchlässiger war als eine äquivalente Schicht Wasser.

Unter Beachtung des Umstandes, daß die Lösungen, mit denen wir hierbei arbeiteten, nämlich Lösungen von Neodym- und Praseodymsalzen, stark hydriert waren, waren wir der Ansicht, daß es — angesichts der Tatsache, daß zum mindesten ein Teil, und in den konzentrierten Lösungen ein beträchtlicher Teil des vorhandenen Wassers als Hydratwasser zugegen war, — ratsam sein würde, den Einfluß farbloser hydrierter Salze auf die Absorption des Wassers zu untersuchen.

Dieses Kapitel unserer Arbeit ist an anderer Stelle¹⁾ zur

1) J. S. Guy, E. J. Schaeffer u. H. C. Jones, *Phys. Zeitschr.* 14. p. 278. 1913.

Genüge behandelt worden und soll hier nur angeführt werden, um festzustellen, daß diese Versuche klar und deutlich dargestellt haben, daß viele Veränderliche zu berücksichtigen waren. Wir haben erstens den Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption des gelösten Stoffs und zweitens den Einfluß des gelösten Stoffs auf die Absorption des Lösungsmittels. Außerdem lagen natürlich noch die Absorption des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs, unabhängig voneinander, vor. Bei dieser Sachlage würden wir für verschiedene Verdünnungen irgendwelcher Lösungen nach dem Beerschen Gesetz keine vergleichbaren Ergebnisse erhalten, selbst dann nicht, wenn wir jede einzelne Verdünnung mit einer äquivalenten Wassermenge vergleichen würden. Es ist klar, daß wir dabei keine vergleichbaren Verhältnisse erhalten würden, da sich das Lösungsmittel und der gelöste Stoff gegenseitig in ihrer Absorption beeinflussen würden, und dieser Einfluß würde bei den verschiedenen Verdünnungen eines und desselben Salzes nicht derselbe sein.

Es ist indessen möglich, die genaue Durchlässigkeit einer gegebenen Schicht einer Lösung mittels eines Differentialverfahrens zu erhalten. Wenn wir in den Trog *A* 11 mm einer Lösung einbrachten und in den Trog *B* 1 mm derselben Lösung, so müßte das Verhältnis, welches die Ausschläge des Instrumentes bilden, wenn diese Zellen abwechselnd in den Gang des Lichtstrahlenbündels eingeschaltet werden, die Absorption oder die Durchlässigkeit von $(11 - 1)$ mm oder 10 mm der Lösung angeben.

Bezeichnen wir nämlich mit *A* die prozentische Absorption einer Einheitsschicht der Lösung und mit I_0 die Anfangsintensität des auf die Oberfläche der Lösung auftreffenden Lichtes, so erhalten wir:

$A I_0$ = seitens der ersten Einheitsschicht der Lösung absorbierte Lichtmenge.

Dann ist

$I_0 - I_0 A = I_0 (1 - A)$ = auf die Oberfläche einer zweiten Einheitsschicht auftreffende Lichtmenge.

Bezeichnen wir diese mit I_1 , so erhalten wir:

$$I_1 = I_0 - I_0 A = I_0 (1 - A),$$

oder:

$$\frac{I_1}{I_0} = 1 - A.$$

Betrachten wir weiter eine dritte Einheitsschicht, so erhalten wir durch eine ähnliche Überlegung:

$I_1 - I_1 A$ = auf deren Oberfläche auftreffende Lichtmenge.

Bezeichnen wir diese mit I_2 , so erhalten wir:

$$I_2 = I_1 - I_1 A = I_1 (1 - A);$$

nun ist aber

$$I_1 = I_0 (1 - A),$$

daher

$$I_2 = I_0 (1 - A)^2,$$

und somit

$$I_n = I_0 (1 - A)^n.$$

Wir können mithin nach diesem Verfahren die Durchlässigkeit für gegebene Schichtdicken von Lösungen und für verschiedene Konzentrationen erhalten. Das ist das Verfahren, das wir in dem vorliegenden Abschnitte unserer Arbeit durchweg angewandt haben.

Beschreibung der benutzten Tröge.

In allen Fällen, in denen wir es mit verschiedenen Schichtdicken zu tun hatten, war es erforderlich, Tröge zu verwenden, deren Länge eingestellt werden konnte. Wir konstruierten eine sehr befriedigende Trogform und benutzten diese durchweg im letzten Teile dieser Arbeit. Sie bestand im wesentlichen aus zwei Messingzylindern, die dicht schließend teleskopartig ineinander zu schieben waren. Der äußere Durchmesser des äußeren Zylinders betrug ungefähr $2\frac{1}{2}$ Inches¹⁾, und die Wandstärke war in jedem Falle etwa 2 mm, was hinreichend war, um eine Handhabung ohne Gefahr einer Änderung in der Gestalt des Troges auszuhalten.

In die Enden jedes Zylinders wurde mittels Woodschen Metalls eine ungefähr 1 mm dicke Glasplatte aus allerbestem optischem Glase eingekittet. Die Glasplatten waren in allen

1) 1 Inch = 25,4 mm. (D. Übers.)

Fällen mit solcher Annäherung parallel, daß sie Interferenzstreifen zeigten, und beide Tröge ergaben, sowohl wenn sie leer waren, als wenn sie mit derselben Lösung gefüllt waren, dieselben Ausschläge, wenn sie vor das Radiomikrometer in den Strahlengang gebracht wurden.

Nachdem die gläsernen Endplatten justiert und mittels Woodschen Metalles sicher befestigt worden waren, wurde der ganze Trog zunächst mit Silber plattiert und dabei von Zeit zu Zeit aus dem Versilberungsbade herausgenommen und mit dem feinsten Safranpapier auf Hochglanz poliert. Oben auf diesen Silberüberzug wurde eine schwere Goldplattierung niedergeschlagen. Der Abstand zwischen den an den Enden der teleskopartigen Zylinder befestigten Glasplatten, der die benutzte Schichtdicke der Lösung bestimmte, wurde in allen Fällen durch goldplattierte Unterlagscheiben festgelegt, deren Dicke mit Hilfe einer Schublehre mit Nonius auf 0,001 Inch genau gemessen worden war.

Ehe eine Ablesungsreihe vorgenommen wurde, stellten wir jedesmal die Stellung der beiden Tröge auf dem Schlitten so ein, daß sie gleiche Ausschläge ergaben, wenn sie abwechselnd an dieselbe Stelle vor das Radiomikrometer gebracht wurden, und zwar in dem Teile des Spektrums, in dem weder der gelöste Stoff noch das Lösungsmittel irgendwelche Absorption hatte. Während des ganzen Verlaufes der Versuchsreihe wiederholten wir dann von Zeit zu Zeit die diesbezüglichen Messungen, um zu sehen, ob auch die Tröge nicht ihre Stellung zueinander geändert hätten. Falls irgendwelche Änderung bemerkt wurde, wurde stets eine Wiederholung der Ablesungsreihe vorgenommen. Derartige Ablesungen an einem und demselben Troge stimmten für gewöhnlich bis auf etwa einen Skalenteil überein; das entspricht, je nach dem Ausschlage des Instrumentes, etwa 1 oder 2 v. H. In der Mitte der stärksten Absorptionsbanden, wo die Ausschläge des Instrumentes klein waren und an vielen Punkten Null erreichten, war der aus etwaigem Kriechen des Instrumentes oder bei der Ablesung der Skala entstehende Fehler größer als der oben genannte mittlere Fehler.

In nahezu allen Fällen wurden neue Lösungen angesetzt und die Ergebnisse neu aufgenommen. Die weiter unten mitgeteilten Tabellen und Kurven stellen daher ein Mittel aus

mehreren Messungsreihen vor. In den meisten Fällen war die Übereinstimmung sehr befriedigend, denn der Unterschied war für gewöhnlich nicht größer als 3 v. H.

Da jede Änderung in der Stellung des Prismas ein Faktor war, der für den auf das Thermoelement fallenden Teil des Spektrums bestimmend war, und da in den sehr intensiven scharfen Banden der Neodymsalze jede kleine Änderung in der Stellung des Prismas einen großen Unterschied in den Endergebnissen bewirken würde, mußten wir auf die Einstellung des Schraubenkopfes, der die Ablesungen am Spektroskop lieferte, große Sorgfalt verwenden. Eine Änderung um einen Skalenteil auf dem geteilten Schraubenkopf, was bei den großen Wellenlängen nur etwa $2\ \mu\mu$ ausmachte, bewirkte oftmals eine Änderung um 100 v. H. bei der Ablesung der Skala. Bei den Lösungen, in denen die Absorptionsbanden breit und diffus waren, wie bei den Salzen des Kobalts, des Nickels usw., begegneten wir derartigen Schwierigkeiten nicht.

Bei der Untersuchung der Änderungen, die in irgendeiner Bande etwa auftreten könnten, ist es natürlich notwendig, daß alle Bedingungen möglichst nahezu dieselben sind. Einer der wichtigsten Faktoren ist hierbei die Breite der Spektroskopspalten. Bei solchen Lösungen, deren Banden breit und diffus sind und nicht so scharf bestimmte Ränder haben wie die der Neodym- und der Praseodymsalze, ist dieser Faktor nicht so ausschlaggebend. Würde die Bande sehr schmal sein — würde sie sich beispielsweise in Breite der Spaltbreite nähern, die man notwendig anwenden muß, um vernünftige Ausschläge am Instrument zu gewährleisten, — so würde, wie ersichtlich, jede etwaige kleine Änderung am Spalt einen großen Unterschied in der auf das Thermoelement fallenden Lichtmenge bewirken.

Um ein konkretes Beispiel zu betrachten, wollen wir annehmen, die Spaltbreite sei bei einer gegebenen Dispersion genau gleich der Breite der Absorptionsbande. Wenn jetzt die Bande und der Spalt genau zusammenfallen, so ist es klar, daß kein Licht auf das Thermoelement fallen wird, was durch den Ausschlag Null des Instrumentes angezeigt werden wird. Wenn dagegen der Spalt ein wenig breiter ist als die Bande, so wird etwas Licht an den Rändern der Bande vorbei eintreten, und obwohl die schmale Bande möglicherweise in einem

gegebenen Punkte tatsächlich vollständig absorbiert, würde diese Absorption von dem Instrument nicht angezeigt werden, da etwas Licht an den Rändern der Bande vorbei eindringt.

Bezeichnen wir den Ausschlag des Instrumentes für einen Trog von 2 mm Schichtdicke mit einer Lösung von der Konzentration x mit A und den entsprechenden Ausschlag für eine 1 mm dicke Schicht derselben Lösung mit B , so erhalten wir nach der oben besprochenen Differentialmethode für die Intensität des von (2 - 1) mm oder 1 mm der in Rede stehenden Lösung durchgelassenen Lichtes das Verhältnis A/B .

Nach einer ähnlichen Überlegung erhalten wir das Verhältnis A'/B' für den Wert der Durchlässigkeit einer Lösung von der Konzentration $x/20$, wenn wir absorbierende Schichten von 21 mm bzw. 1 mm Dicke anwenden. Während ein derartiges Verfahren theoretisch und mathematisch für unendlich kleine Spaltbreiten und praktisch für solche Banden richtig ist, die gegenüber der notwendigen Spaltbreite breit sind, liefert es doch, wie sich herausgestellt hat, bei sehr scharfen, schmalen Neodymbanden keine vergleichbaren Ergebnisse. Der Grund hierfür ist im Lichte der vorstehend besprochenen Tatsachen klar ersichtlich.

Wir wollen nun die Verhältnisse A/B und A'/B' betrachten. Im ersteren Falle haben wir es mit konzentrierten Lösungen zu tun, bei denen die Absorptionsbanden breit sind; mithin ist B klein, und falls die Spaltbreite mit der Breite der Absorptionsbande vergleichbar ist, wird B sehr viel kleiner sein als B' , da bei B' nur 1 mm einer Lösung von der Konzentration $x/20$ vorhanden ist. Mit einem Worte: der Trog B , der 1 mm der konzentrierteren Lösung enthält, hat 20mal so viele absorbierende Elemente wie eine durch B' dargestellte gleiche Schichtdicke, und eine Verminderung des Zählers des Bruches bedeutet eine Vergrößerung seines Wertes.

Während die Verhältnisse A/B und A'/B' die Durchlässigkeit für 1 mm einer Lösung von der Konzentration x bzw. für 20 mm einer Lösung von der Konzentration $x/20$ angeben, vorausgesetzt, daß die Spalten eng sind, sind dagegen im sichtbaren Teile des Spektrums, wo wir wegen der geringen Energiemengen in diesem Gebiete so breite Spalten verwenden mußten, diese Verhältnisse nicht vergleichbar.

Aus diesem Grunde haben wir uns im größere Teile

unserer Untersuchung über Neodymverbindungen fast ganz auf Wellenlängen von mehr als $0,7\ \mu$ beschränkt. In allen nachstehenden Tabellen und Kurven, welche diese Daten darstellen, sind konstante Spaltbreiten von $0,2\ \text{mm}$ benutzt worden. Das war die geringste Breite, die angewendet werden konnte, um überall im Spektrum von $0,7\ \mu$ bis $1\ \mu$ vernünftige Ausschläge zu erhalten. Versuche haben gezeigt, daß ein etwa aus der Spaltbreite sich ergebender Fehler sich in diesem ganzen Gebiete nicht höher als auf 3—4 v. H. belaufen würde.

Die Lichtquelle war, wie in den früheren Kapiteln, ein Nernstkörper, der etwa $1,2\ \text{Ampere}$ führte, und die Stromstärke wurde durch einen regulierbaren Gleitdrahtwiderstand konstant gehalten. Die Stromquelle war eine Batterie aus einer großen Anzahl von Sammlern und wir ließen an ihr niemals Schwankungen von mehr als $0,01\ \text{Ampere}$ zu. Wir verwandten große Sorgfalt darauf, die Stromstärke konstant zu erhalten, während wir ein einzelnes Verhältnis aufnahmen, da dies in Wirklichkeit die einzige Zeit war, zu der eine geringe Änderung der Stromdichte gefährlich war.

Diskussion der Tabellen und Kurven.

Neodymchlorid in Wasser.

Die Tab. I gibt die beobachtete Durchlässigkeit von Lösungen von Neodymchlorid in Wasser wieder. Bei allen Tabellen sind die folgenden vier Verdünnungen untersucht worden, bei denen allgemein die Schichtdicke des Troges $2,5$ bzw. 5 , 10 und $20\ \text{mm}$ betrug und die Konzentration so bemessen wurde, daß $n \times d = k$ blieb. In der ersten Spalte jeder Tabelle ist λ angegeben; dieses wurde in solchen Abständen gewählt, wie es die jeweils untersuchte Lösung verlangte. In jenen Teilen des Spektrums, wo die Absorption vollständig, oder nahezu vollständig war, waren diese Abstände größer als in solchen Gebieten, wo Absorptionsbanden vorlagen.

Gehen wir in dieser Tabelle von links nach rechts vorwärts, und beginnen wir mit der Spalte 2, so gibt uns die Tabelle die Absorption für Lösungen folgender Konzentrationen: $2,141$ bzw. $1,07$, $0,535$ und $0,267$ normal; die entsprechenden Dicken der absorbierenden Schicht sind dabei $2,5\ \text{mm}$ bzw. 5 , 10 und $20\ \text{mm}$. In jedem Einzelfalle erhielten wir die Durchlässigkeit aus dem Verhältnis $(x + 1)/1$, wo x gleich $2,5$ bzw. 5 , 10 und $20\ \text{mm}$ ist.

In allen Fällen wurde die konzentrierte Mutterlösung sorgfältig hergestellt und ihre Konzentration durch gravimetrische Ausfällung des Metalles bestimmt; die weiteren Lösungen wurden dann durch Verdünnen abgemessener Teile der Mutterlösung hergestellt.

Tabelle I.

Prozentische Durchlässigkeit von Neodymchloridlösungen.

λ	$D = 2,5 \text{ mm}$ $C = 2,141 \text{ N}$	$D = 5 \text{ mm}$ $C = 1,071 \text{ N}$	$D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,535 \text{ N}$	$D = 20 \text{ mm}$ $C = 0,267 \text{ N}$	λ	$D = 2,5 \text{ mm}$ $C = 2,141 \text{ N}$	$D = 5 \text{ mm}$ $C = 1,071 \text{ N}$	$D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,535 \text{ N}$	$D = 20 \text{ mm}$ $C = 0,267 \text{ N}$
686	93	88	88	86	800	15	10	8	6
693	95	95	95	94	805	24	23	22	18
698	96	96	96	94	809	40	39	38	37
704	96	96	98	94	814	58	58	58	53
708	96	93	95	92	819	80	78	78	76
712	92	93	95	88	825	89	91	91	82
716	88	89	88	85	830	93	92	93	88
720	81	78	81	81	834	94	95	95	88
723	64	62	63	56	839	93	93	93	87
726	32	31	25	23	845	91	92	91	86
730	7	7	5	6	850	87	86	87	78
733	0	0	0	0	856	75	73	71	66
737	0	0	0	0	861	54	46	43	40
741	5	2	1	2	867	29	21	18	16
746	18	14	12	5	872	28	24	23	18
751	36	39	29	28	877	40	39	40	34
755	54	55	52	49	882	53	48	52	47
759	75	74	72	68	888	60	59	60	53
763	85	85	83	81	894	61	59	61	56
767	84	86	85	83	900	67	66	66	59
770	79	81	80	76	906	80	78	79	71
774	67	73	65	61	912	90	92	89	79
779	47	45	45	40	917	96	93	94	86
783	29	27	26	24	923	98	97	96	86
787	22	10	10	7	928	98	96	96	84
791	0	0	0	0	933	98	96	96	81
796	0	0	0	0	938	98	94	90	75

Wir geben hier nur Beobachtungen in dem Teile des ultraroten Spektrums von $\lambda = 6800 \text{ \AA.-E.}$ bis $\lambda = 10000 \text{ \AA.-E.}$ an. Gerade in diesem Gebiete treten die ausgeprägtesten Neodymbanden auf. Wir hielten es für ratsam, nicht weiter ins Ultrarot hineinzugehen, da jenseits 1μ die von dem Lösungsmittel herrührende Absorption sehr ausgeprägt ist. Diese würde

natürlich eine quantitative Untersuchung einer in diesem Gebiete etwa auftretenden Bande stören, denn es ist unmöglich, die beiden Absorptionen voneinander zu trennen, da sie, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, nicht additiv sind.

Die Untersuchung im sichtbaren Spektralgebiet wurde durch die notwendig anzuwendenden Spaltbreiten beschränkt, wie oben erwähnt und erörtert worden ist. Wir haben lieber ein begrenztes Gebiet im Ultrarot gewählt, in dem wir arbeiten konnten, ohne die Intensität des Lichtes oder die Spaltbreite zu verändern; diese letztere betrug in allen Fällen 0,2 mm.

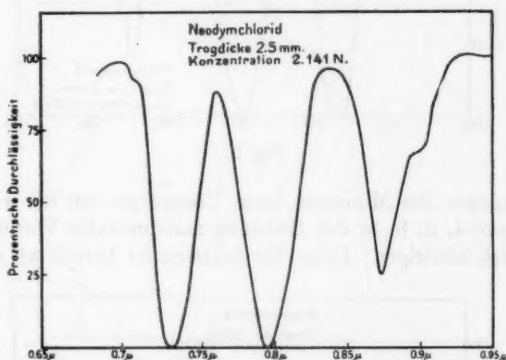


Fig. 1.

Die Kurven, welche die Tabelle I wiedergeben, sind in den Figg. 1 bis 4 mitgeteilt. Die prozentische Durchlässigkeit ist als Ordinate aufgetragen, während die Wellenlängen als Abszissen angegeben sind. Eine Untersuchung dieser Kurven zeigt drei ausgeprägte Minima, welche die drei Banden mit den Mitten in der Nähe von $\lambda = 7300 \text{ Å.-E.}$, $\lambda = 7950 \text{ Å.-E.}$ und $\lambda = 8700 \text{ Å.-E.}$ darstellen, sowie minder ausgeprägte Banden in der Nähe von $\lambda = 7150 \text{ Å.-E.}$ und $\lambda = 9000 \text{ Å.-E.}$ Die letztere dieser kleinen Banden rührt möglicherweise zum Teil von der Absorption des Lösungsmittels her; da aber ihre Intensität mit der Verdünnung nicht merklich wächst, ist sie wahrscheinlicher ein Duplett. Betrachten wir die Kurven, welche alle vier Verdünnungen darstellen, so sehen wir, daß die Banden bei $\lambda = 7300 \text{ Å.-E.}$ und bei $\lambda = 7900 \text{ Å.-E.}$ in

einem beträchtlichen Wellenlängenbereiche vollständige Absorption aufweisen, und daß eine etwaige Intensitätsänderung nicht sehr merklich sein könnte. Bei der Bande bei $\lambda = 8700 \text{ \AA.-E.}$

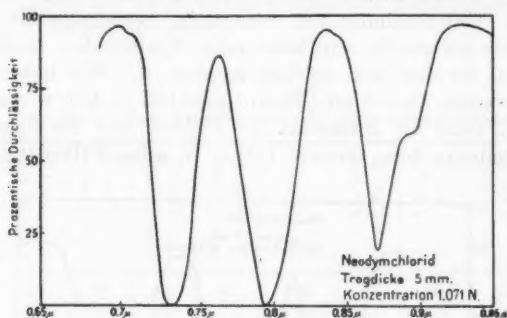


Fig. 2.

wird dagegen das Minimum beim Übergange von der Kurve 1 zur Kurve 4, d. h. in der Richtung zunehmender Verdünnung, allmählich niedriger. Diese Erscheinung ist bereits an anderer

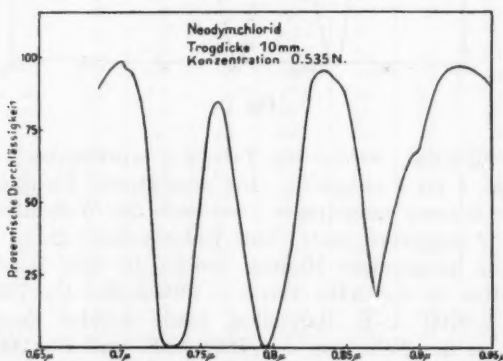


Fig. 3.

Stelle in unserer Arbeit erwähnt worden,¹⁾ und wir haben dort eine auf der Resonanztheorie beruhende mögliche Erklärung vorgeschlagen. Eine nähere und genauere Untersuchung hat

1) H. C. Jones u. J. S. Guy, Phys. Zeitschr. 13. p. 649. 1912.

dargetan, daß die Erscheinung zwar real ist, daß es jedoch wahrscheinlich ist, daß sie möglicherweise von der vereinten Wirkung der geringen Absorption des Wassers und der Spaltbreite, einem noch wichtigeren Faktor, wie wir ihn oben besprochen haben, herrühren mag.

Die Gebiete größter Durchlässigkeit treten in der Nähe von $\lambda = 7600 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 8400 \text{ \AA.-E.}$ auf, und jenseits 1μ werden, abgesehen von der allgemeinen Absorption des Lösungsmittels, Lösungen von Neodymchlorid fast vollständig

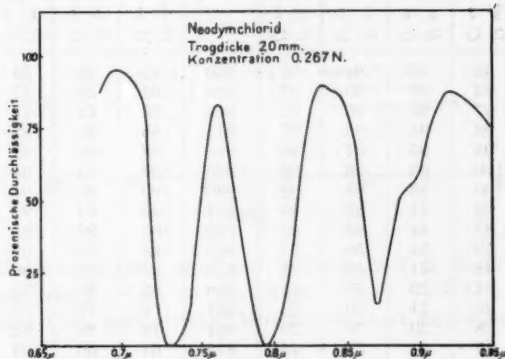


Fig. 4.

durchlässig. Geringe Absorptionsbanden treten in diesem Gebiet auf, eine davon nahe bei $1,5\mu$; sie werden aber durch die starke Absorption des Wassers so maskiert, daß es sich als unmöglich erwies, sie quantitativ zu untersuchen.

Nach einer zusammenfassenden Untersuchung der vier Kurven, welche die Absorptionsspektren konzentrierter Neodymchloridlösungen darstellen, erscheint es wahrscheinlich, daß das Beersche Gesetz für das ultrarote Gebiet qualitativ gilt, abgesehen von derartigen geringen Abweichungen, wie wir sie weiter oben ausführlich besprochen haben.

Da, wie oben erwähnt, die Absorptionsbanden, deren Mitten in der Nähe von $\lambda = 7800 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 7950 \text{ \AA.-E.}$ liegen, in Lösungen von solchen Konzentrationen, wie sie in Tab. II aufgeführt sind, an vollkommene Absorption heranreichen, und da es in solchen Fällen nicht leicht sein würde,

irgendwelche Änderungen in ihrer Intensität zu entdecken, so erschien es ratsam, eine Reihe verdünnterer Lösungen des selben Salzes zu untersuchen.

Tabelle II.

Durchlässigkeit (verdünnter) Lösungen von Neodymchlorid.

λ	$D = 2,5 \text{ mm}$ $C = 0,536 \text{ N}$	$D = 5 \text{ mm}$ $C = 0,267 \text{ N}$	$D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,133 \text{ N}$	$D = 20 \text{ mm}$ $C = 0,067 \text{ N}$	λ	$D = 2,5 \text{ mm}$ $C = 0,536 \text{ N}$	$D = 5 \text{ mm}$ $C = 0,267 \text{ N}$	$D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,133 \text{ N}$	$D = 20 \text{ mm}$ $C = 0,067 \text{ N}$
686	92	95	94	92	800	45	39	38	39
693	93	95	95	97	805	64	59	57	57
698	97	95	95	97	809	78	72	71	70
704	98	95	96	97	814	85	84	82	82
708	98	95	97	98	819	92	91	88	88
712	100	98	96	96	825	100	94	94	94
716	100	98	98	92	830	100	96	94	93
720	96	94	89	89	834	100	94	94	92
723	85	84	83	84	839	100	96	93	91
726	59	54	58	53	845	98	95	94	91
730	42	41	40	34	850	97	94	90	89
733	31	29	26	25	856	92	87	84	83
737	25	24	20	22	861	78	77	74	70
741	28	29	29	29	867	70	64	62	60
746	47	44	51	44	872	64	60	59	56
751	69	65	65	60	877	74	71	68	66
755	85	82	82	78	882	84	80	76	75
759	93	86	90	86	888	89	84	82	78
763	97	90	92	92	894	90	84	83	79
767	97	95	90	92	900	91	88	86	81
770	97	93	90	89	906	95	90	87	83
774	91	86	87	84	912	98	95	90	84
779	79	76	78	74	917	100	96	92	85
783	69	61	59	56	923	100	96	93	84
787	47	39	38	34	928	100	95	92	84
791	23	24	20	18	933	100	94	94	83
796	28	25	23	23	938	100	94	95	78

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. II wiedergegeben. Lesen wir die Tabelle von links nach rechts, so haben wir die Konzentrationen 0,536 bzw. 0,267, 0,133 und 0,067 normal, und die Dicken der absorbierenden Schicht sind 2,5 bzw. 5, 10 und 20 mm. Wir sehen wieder hier, daß die Bedingungen des Beerschen Gesetzes erfüllt sind. Die Ergebnisse sind in den Figg. 5 bis 8 graphisch dargestellt.

Diese Kurven weisen ungefähr an denselben Stellen Minima auf wie die Kurven für die konzentrierteren Lösungen; da aber die Lösungen verdünnter sind, sind sie dementsprechend

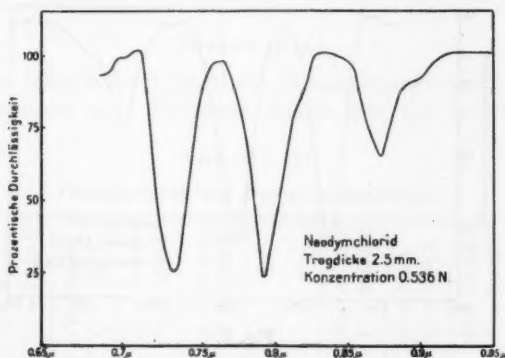


Fig. 5.

durchlässiger; mithin sind die Minima in den Kurven nicht so ausgeprägt. Die in der Nähe von $\lambda = 7800 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 7900 \text{ \AA.-E.}$ auftretenden Maxima betragen ungefähr 25 v. H.

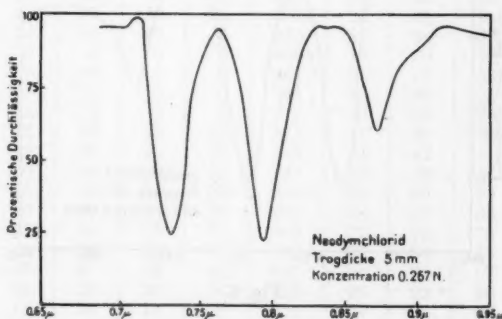


Fig. 6.

Die Bande bei $\lambda = 8700 \text{ \AA.-E.}$ hat ein Durchlässigkeitsminimum in den Gebieten um $\lambda = 7200 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 7600 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 8300 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 9300 \text{ \AA.-E.}$ Wie man sehen wird, fallen

jenseit $0,9\mu$ sämtliche Kurven mit der Verdünnung rasch ab; das beruht ganz und gar auf der zunehmenden Absorption des Wassers.

Die Kurven 5 bis 8 zeigen genau das, was wir nach den

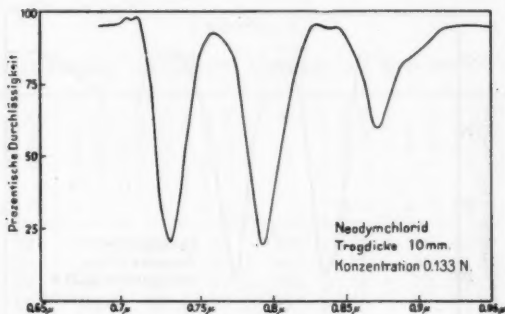


Fig. 7.

Kurven 1 bis 4 erwarten durften, nämlich ein Sinken der Absorptionsmaxima, wenn wir zu den verdünnteren Lösungen übergehen. Diese Änderung ist bei der Bande bei $\lambda = 8700 \text{ \AA.-E.}$

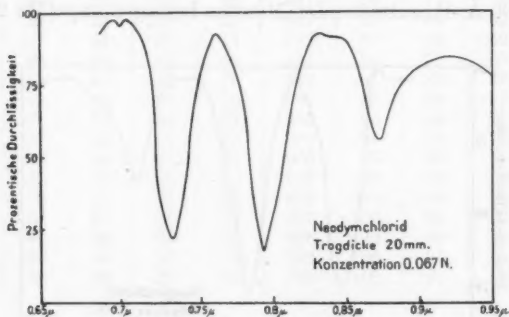


Fig. 8.

am stärksten ausgeprägt, und gerade in diesem Gebiet ist die Absorption des Wassers am hervortretendsten, obgleich eine 20 mm dicke Wasserschicht in diesem Gebiete an keiner Stelle eine Absorption von mehr als 10 v. H. besitzt. Die Änderung in der Intensität der Absorptionsbande ist größer als dieser

Betrag, aber es erscheint wahrscheinlich, daß dieser, zusammen mit der additiven Korrektur für die Spaltbreite die Erscheinung zu erklären vermag, und daß das Beersche Gesetz für die verdünnten Lösungen von Neodymchlorid gilt.

Neodymnitrat.

Tab. III gibt die prozentische Durchlässigkeit von Neodymnitratlösungen an. Die erste Spalte gibt die betreffenden

Tabelle III.

Durchlässigkeit von Neodymnitratlösungen.

λ	$D = 2,5 \text{ mm}$ $C = 2,010 \text{ N}$	$D = 5 \text{ mm}$ $C = 1,05 \text{ N}$	$D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,525 \text{ N}$	$D = 20 \text{ mm}$ $C = 0,262 \text{ N}$	λ	$D = 2,5 \text{ mm}$ $C = 2,010 \text{ N}$	$D = 5 \text{ mm}$ $C = 1,05 \text{ N}$	$D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,525 \text{ N}$	$D = 20 \text{ mm}$ $C = 0,262 \text{ N}$
686	86	88	85	78	800	12	10	6	6
693	93	96	91	89	805	21	19	14	15
698	93	96	93	93	809	35	33	30	30
704	96	94	93	91	814	49	49	47	47
708	95	96	96	88	819	63	67	65	64
712	89	90	94	89	825	79	80	79	77
716	84	88	88	82	830	82	88	89	82
720	78	79	78	78	834	92	92	93	85
723	80	63	61	58	839	96	94	94	89
726	40	33	30	28	845	92	91	91	85
730	14	14	10	9	850	87	84	85	77
733	0	0	0	0	856	76	70	72	65
737	0	0	0	0	861	61	57	53	47
741	11	4	0	0	867	43	36	35	32
746	12	15	6	6	872	30	27	26	22
751	22	23	22	17	877	31	30	28	25
755	38	39	40	38	882	43	42	41	36
759	60	60	62	55	888	55	52	51	48
763	75	75	74	70	894	65	60	59	61
767	80	80	83	79	900	68	66	66	62
770	75	75	79	75	906	77	75	75	67
774	64	66	68	62	912	86	84	83	75
779	47	47	48	44	917	94	90	97	83
783	32	32	29	26	223	98	92	90	84
787	16	10	13	9	933	100	96	88	86
791	11	8	2	5	938	100	96	83	77
796	0	0	0	0					

Wellenlängen in solchen Abständen an, wie sie die Lösungen erforderten. Lesen wir die Tabelle von links nach rechts, so finden wir die prozentische Durchlässigkeit für die folgenden

Konzentrationen: 2,010 bzw. 1,050, 0,525 und 0,262 normal; dabei betragen die zugehörigen Dicken der absorbierenden Schicht 2,5 mm, bzw. 5 mm, 10 mm und 20 mm.

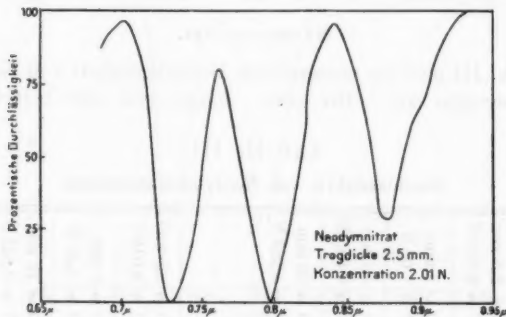


Fig. 9.

Die Kurven 9 bis 12 stellen die Ergebnisse dar, und zwar sind die Abszissen die Wellenlängen, während die prozentische Durchlässigkeit durch die Ordinaten wiedergegeben ist.

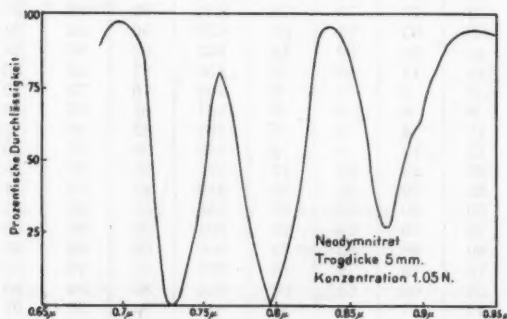


Fig. 10.

Wie man sieht, zeigen die Absorptionsbanden bei den Nitratlösungen, gerade wie die oben besprochenen Banden des Chlorids, drei Minima bei $\lambda = 7300 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 7950 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 8750 \text{ \AA.-E.}$ Die Nitratlösungen sind nicht so intensiv wie die in den Kurven 1 bis 4 dargestellten der konzentrierten

Lösungen des Chlorids. Dies entspricht den Erwartungen, da ja die Konzentrationen der Nitratlösungen nicht so hoch sind. Indessen erreichen zwei von den Absorptionsbanden die

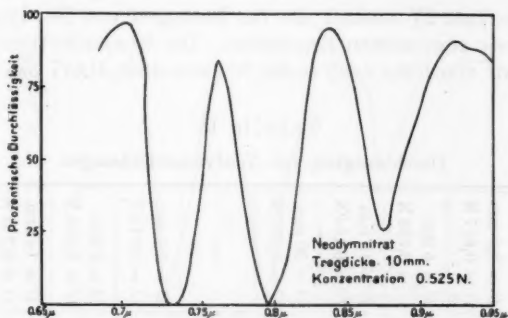


Fig. 11.

Durchlässigkeit Null. Eine vergleichende Betrachtung irgendeiner dieser Banden in den vier Kurven lehrt, daß sie, gerade wie wir dies bei den Chloridbanden gefunden haben, mit der

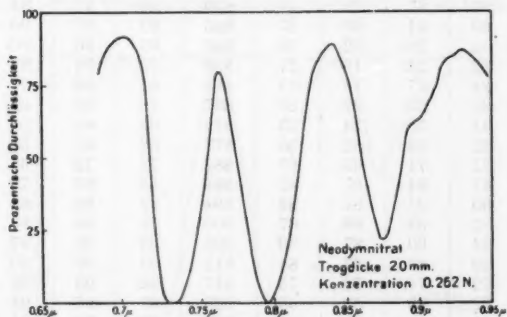


Fig. 12.

Verdünnung intensiver werden. Die entschiedene Abnahme der Durchlässigkeit in den Spektralgebieten jenseit 1μ rührt zweifellos von der zunehmenden Absorption des Wassers her, wenn die Lösung stärker verdünnt wird. Die übrigen geringen Abweichungen vom Beerschen Gesetz sind nicht größer, als

daß sie sich durch die bei der Behandlung der Chloridkurven erwähnten Korrekturen erklären ließen.

Neodymazetat.

Die Tab. IV enthält die für Lösungen von Neodymazetat in Wasser gewonnenen Ergebnisse. Die Konzentrationen sind, wenn wir von links nach rechts fortschreiten, 0,617 bzw. 0,308,

Tabelle IV.

Durchlässigkeit von Neodymazetatlösungen.

λ	2,5 mm D = 0,617 N		5 mm D = 0,308 N		10 mm D = 0,154 N		20 mm D = 0,077 N		λ	2,5 mm D = 0,617 N		5 mm D = 0,308 N		10 mm D = 0,154 N		20 mm D = 0,077 N	
	D	C	D	C	D	C	D	C		D	C	D	C	D	C	D	C
686	98		97		94		94		800	27		28		27		28	
693	92		91		93		95		805	57		46		44		46	
698	97		97		96		93		809	69		63		62		64	
704	98		100		92		93		814	74		76		73		75	
708	96		98		92		96		819	90		83		83		82	
712	100		96		94		96		825	92		89		86		87	
716	100		94		90		94		830	92		93		92		91	
720	94		90		90		94		834	98		98		92		91	
723	87		87		79		76		839	96		97		94		90	
726	69		64		60		57		845	97		97		90		88	
730	44		36		32		30		850	95		96		90		87	
733	22		22		18		21		856	95		94		84		83	
737	24		17		14		15		861	91		83		77		71	
741	30		23		22		25		867	72		69		65		67	
746	41		39		34		35		872	62		60		56		53	
751	52		55		52		55		877	66		67		58		57	
755	71		71		65		67		882	71		72		66		66	
759	81		84		81		82		888	83		82		76		75	
763	90		91		87		88		894	87		84		81		78	
767	93		93		89		87		900	91		88		84		79	
770	94		90		87		89		906	92		90		87		83	
774	89		88		83		84		912	94		90		90		82	
779	72		74		74		75		917	96		93		89		85	
783	62		63		59		55		923	97		96		94		86	
787	45		40		37		32		933	99		95		91		83	
791	24		21		17		18		938	99		95		92		77	
796	22		17		17		14										

0,154 und 0,077 normal und die entsprechenden Dicken der absorbierenden Schicht 2,5 mm, bzw. 5 mm, 10 mm und 20 mm.

Die in dieser Tabelle mitgeteilten Ergebnisse sind in den Figg. 13 bis 16 aufgezeichnet. Die prozentische Durchlässigkeit

und die Wellenlängen werden durch die Ordinaten bzw. durch die Abszissen der Kurven wiedergegeben.

Die Minima der Durchlässigkeit fallen annähernd auf die-

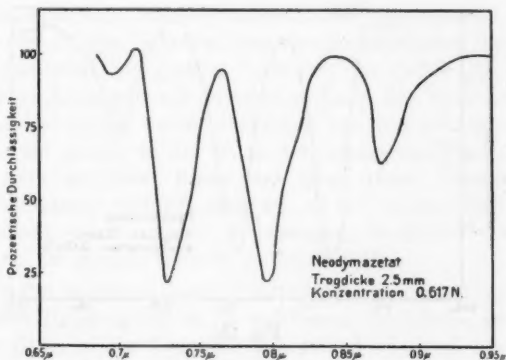


Fig. 13.

selben Stellen wie bei den oben besprochenen Chlorid- und Nitratlösungen, nämlich bei $\lambda = 7300 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 7950 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 8750 \text{ \AA.-E.}$ Wie es das photographische Verfahren ange-

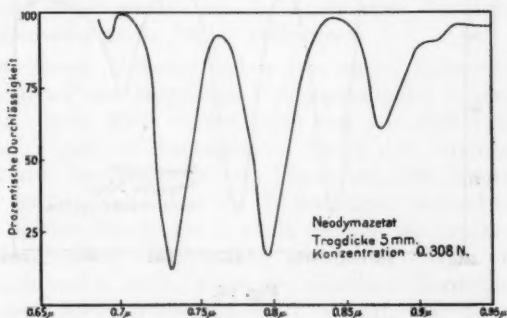


Fig. 14.

deutet hatte, besitzen bei einer gegebenen Konzentration die Lösungen von Neodymazetat ein größeres Absorptionsvermögen als die des Chlorids oder des Nitrats.

Die kleine Bande in der Nähe von $\lambda = 7000 \text{ \AA.-E.}$ erscheint beim Azetat ein wenig intensiver als bei gleicher Konzentration bei den anderen Salzen, und die intensiveren Banden

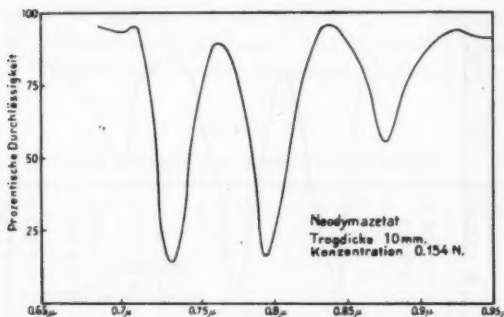


Fig. 15.

bei $\lambda = 7300 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 7950 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 8750 \text{ \AA.-E.}$ zeigen dieselbe allgemeine Tendenz einer Erniedrigung der Minima mit zunehmender Verdünnung. Diese Kurvenreihe zeigt sehr

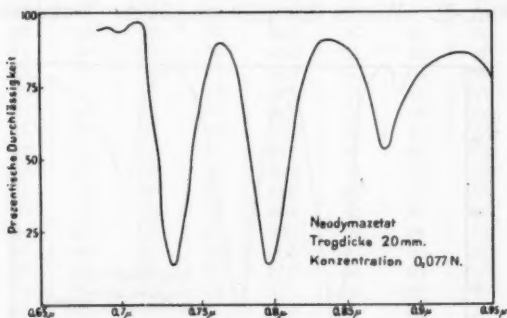


Fig. 16.

ausgeprägt die rasche Zunahme der Absorption in der Nähe von $\lambda = 9500 \text{ \AA.-E.}$, die von dem in der Lösung vorhandenen Wasser herrührt, und sie veranschaulicht die Schwierigkeit, der man begegnet, wenn man mit wässrigen Lösungen bei größeren Wellenlängen als 1μ arbeitet. Wie man sieht, ist schon

in dem Wellenlängenbereich, in dem wir gearbeitet haben, die vom Wasser herrührende Absorption ein störender Faktor.

Praseodymchlorid.

Lösungen von Praseodymsalzen sind von unserem Standpunkte aus in den Gebieten jenseits des sichtbaren Teiles des Spektrums nicht von großem Interesse. Es stellte sich heraus, daß solche Lösungen am ultraroten Ende des Spektrums bis zu $1,5\ \mu$ durchlässig waren, abgesehen von zwei sehr schwachen Banden, die gerade in die Mitte der intensiven Wasserbanden fallen. Da an dieser Stelle eine ganz dünne Wasserschicht fast vollkommen undurchlässig ist, so ist es klar, daß es unmöglich sein würde, wässrige Lösungen, besonders verdünnte Lösungen, in diesem Gebiete zu untersuchen.

Wie die photographische Platte zeigt, besitzen Praseodymsalze zwei Bandengruppen im sichtbaren Spektrum, und zwar eine im Grün, in der Nähe von $\lambda = 4600\ \text{\AA.-E.}$, und eine andere in der Nähe von $\lambda = 5900\ \text{\AA.-E.}$ Da die Energiemenge bei der erstgenannten Wellenlänge so sehr gering ist, war die Spaltbreite, die notwendig angewandt werden mußte, zu groß, um befriedigende Ergebnisse zu liefern. Diese Banden konnten natürlich nachgewiesen werden, aber die Ausschläge des Instrumentes sind in diesem Teile des Spektrums sehr klein, und daher werden bei der Ausführung der Ablesungen verhältnismäßig große Fehler vorkommen.

Aus diesen Gründen haben wir unser Augenmerk ausschließlich auf eine sorgfältige Untersuchung der einen Bande gerichtet, deren Mitte in der Nähe von $\lambda = 5900\ \text{\AA.-E.}$ liegt. Die Tab. V gibt die beobachteten Werte der Durchlässigkeit bei den vier Verdünnungen von Praseodymchloridlösungen an. In der ersten Spalte sind die Wellenlängen angegeben; diese sind in solchen Abständen gewählt worden, wie es der geteilte Schraubenkopf am Spektroskop gestattete. Wenn wir von links nach rechts lesen, waren die einzelnen Konzentrationen 1,377 bzw. 0,688, 0,344 und 0,177 normal, und die entsprechenden Dicken der absorbierenden Schicht waren 2,5 mm, bzw. 5 mm, 10 mm und 20 mm.

Gemäß dem Beerschen Gesetz müssen die Kurven, welche die Werte dieser Tabelle darstellen, identisch sein. Diese Kurven sind in Fig. 17 wiedergegeben.

Wenn wir mit der am weitesten links stehenden Kurve beginnen und nach rechts fortschreiten, so stellen die vier Kurven nacheinander die vier Verdünnungen der Praseodymchloridlösungen in der oben genannten Reihenfolge dar.

Tabelle V.

Prozentische Durchlässigkeit von Praseodymchloridlösungen.

λ	$D = 2,5 \text{ mm}$ $C = 1,377 \text{ N}$	$D = 5 \text{ mm}$ $C = 0,688 \text{ N}$	$D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,344 \text{ N}$	$D = 20 \text{ mm}$ $C = 0,177 \text{ N}$	λ	$D = 2,5 \text{ mm}$ $C = 1,377 \text{ N}$	$D = 5 \text{ mm}$ $C = 0,688 \text{ N}$	$D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,344 \text{ N}$	$D = 20 \text{ mm}$ $C = 0,177 \text{ N}$
506	100	100	100	100	587	60	59	55	56
518	100	98	100	100	589	45	46	40	40
530	100	98	100	100	592	35	35	32	33
544	99	99	99	98	595	35	34	34	33
556	99	99	99	98	597	43	43	42	42
563	100	98	100	98	600	56	56	56	56
565	99	99	98	97	602	69	69	68	69
567	97	100	98	97	605	81	82	81	81
572	97	99	95	97	607	90	92	88	88
577	96	98	93	95	611	93	94	93	94
579	91	92	90	92	614	97	99	95	97
583	85	86	84	80	629	98	100	97	98
585	77	76	70	72					

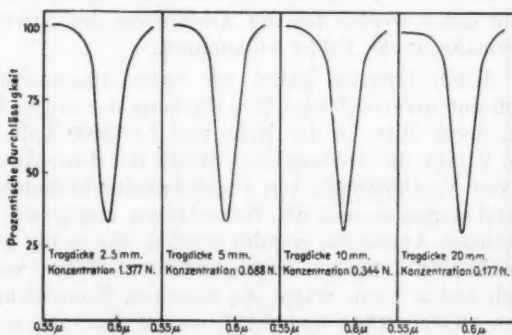


Fig. 17.

Die Kurve, welche die konzentrierteste Lösung darstellt, steht am weitesten links in der Figur. Wie man sieht, sind diese Kurven innerhalb der Versuchsfehlergrenzen identisch;

die geringe Zunahme der Absorption mit der Verdünnung ist auf die Korrektur für die Spaltbreite zurückzuführen. Die Spaltbreite betrug in jedem Falle 0,4 mm. Wasser hat in diesem Gebiete keine Absorption.

Die in diesen Kurven niedergelegten Ergebnisse stehen mit früheren, auf photographischem Wege gewonnenen Ergebnissen in Einklang. Das Minimum der Durchlässigkeit, das in jedem Falle ungefähr 30 v. H. beträgt, tritt in der Nähe von $\lambda = 5900 \text{ \AA.-E.}$ auf. Die gesamte Abweichung vom Beerschen Gesetz beträgt in dem ganzen untersuchten Verdünnungsbereich nicht mehr als 3 v. H.; das ist ein Betrag, der durchaus innerhalb der Versuchsfehlergrenzen in diesem Teile des Spektrums liegt.

Praseodymnitrat.

Die entsprechenden Ergebnisse für Lösungen von Praseodymnitrat sind in Tab. VI mitgeteilt.

Tabelle VI.

Prozentische Durchlässigkeit von Praseodymnitrat.

λ	$D = 2,5 \text{ mm}$ $C = 1,282$	$D = 5 \text{ mm}$ $C = 0,641$	$D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,320$	$D = 20 \text{ mm}$ $C = 0,160$	λ	$D = 2,5 \text{ mm}$ $C = 1,282$	$D = 5 \text{ mm}$ $C = 0,641$	$D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,320$	$D = 20 \text{ mm}$ $C = 0,160$
506	100	100	99	100	587	62	60	60	58
518	98	98	100	100	589	48	46	46	45
530	100	100	99	99	592	40	40	38	36
544	99	98	100	100	595	37	36	36	36
556	99	98	100	98	597	44	44	44	42
563	99	99	98	97	600	56	56	56	54
565	96	100	98	96	602	68	67	68	67
567	98	100	98	97	605	79	82	79	80
572	90	97	96	95	607	87	89	89	88
577	93	92	94	93	611	91	92	94	92
579	90	92	90	91	614	95	95	97	96
583	83	86	86	83	629	98	98	99	98
585	73	74	72	72					

Die Konzentrationen der Lösungen sind, wenn wir von links anfangend nach rechts weitergehen, 1,282 bzw. 0,641, 0,320 und 0,161 normal und die entsprechenden Dicken der absorbierenden Schicht 2,5 mm bzw. 5 mm, 10 mm und 20 mm.

Die Ergebnisse sind in Fig. 18 dargestellt. Wenn wir die Figur von links nach rechts lesen, zeigt sie uns den Einfluß zunehmender Verdünnung auf Praseodymnitratlösungen für die vorerwähnten Konzentrationen und absorbierenden Schichtdicken; dabei ist die konzentrierteste Lösung durch die in der Figur am weitesten links stehende Kurve vertreten.

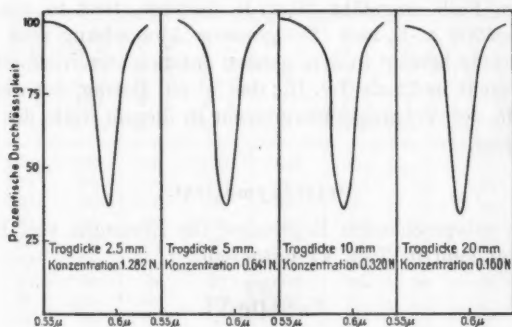


Fig. 18.

Wie die Kurven für die Praseodymchloridlösungen, so lehren diese Kurven, daß für die Lösungen des Nitrats das Beersche Gesetz quantitativ gültig ist. Weder die Lage der Bande, noch ihre Intensität ändert sich mehr, als es den Fehlergrenzen unserer Untersuchung in dem bearbeiteten Verdünnungsbereich entspricht. Es mag daran erinnert werden, daß dies genau mit den an anderer Stelle unserer Veröffentlichung verzeichneten Ergebnissen des photographischen Verfahrens übereinstimmt.

Nickelsalze.

Die Tab. VII gibt die prozentische Durchlässigkeit der untersuchten Nickelsalze an.

Wenn wir auf der linken Seite der Tabelle beginnen, so gibt die erste Spalte die Wellenlängen λ an; diese wurden in solchen Abständen gewählt, wie sie durch die Lösungen er-

fordert wurden. Gehen wir nach rechts weiter, so finden wir die Ergebnisse für die folgenden Salze:

Nickelchlorid, Trogdicke 3 mm, Konzentration 2,74 normal

Nickelnitrat, „ 5 mm, „ 1,68 „

Nickelsulfat, „ 5 mm, „ 1,108 „

In den Figg. 19, 20 und 21 sind Kurven angegeben, welche diese Ergebnisse darstellen.

Tabelle VII.

Prozentische Durchlässigkeit von Nickelsalzlösungen.

λ	Nickelchlorid $D = 3 \text{ mm}$ $C = 2,74 \text{ N}$	Nickelnitrat $D = 5 \text{ mm}$ $C = 1,68 \text{ N}$	Nickelsulfat $D = 5 \text{ mm}$ $C = 1,108 \text{ N}$	λ	Nickelchlorid $D = 3 \text{ mm}$ $C = 2,74 \text{ N}$	Nickelnitrat $D = 5 \text{ mm}$ $C = 1,68 \text{ N}$	Nickelsulfat $D = 5 \text{ mm}$ $C = 1,108 \text{ N}$
544	71	69	81	796	16	20	33
556	64	69	79	805	18	24	40
563	62	65	76	814	22	31	44
565	60	61	73	825	28	36	49
577	56	57	68	834	32	40	55
583	52	50	66	845	36	46	58
587	47	46	61	856	41	48	64
592	40	40	60	867	46	51	66
597	34	33	40	877	49	52	68
602	26	28	43	888	51	56	69
607	22	22	37	900	53	56	68
614	17	17	33	912	54	56	67
618	12	12	26	923	52	51	64
625	10	9	23	933	50	48	62
632	8	6	18	938	47	44	59
638	5	6	15	955	42	38	52
643	3	4	12	966	36	30	44
650	0	4	12	978	30	24	38
662	0	3	10	990	26	20	33
676	0	2	10	1002	22	16	28
693	0	9	11	1012	20	14	24
755	7	8	10	1023	15	9	22
770	7	8	18	1035	13	8	20
779	11	13	20	1047	9	4	17
787	14	17	30	1060	6	4	14

Nickelchlorid.

Fig. 19, die Kurve für Nickelchlorid, zeigt eine Absorption die von 70 v. H. Durchlässigkeit bei $\lambda = 5200 \text{ \AA.-E.}$ bis zu vollständiger Absorption bei $\lambda = 6300 \text{ \AA.-E.}$ zunimmt. Von diesem Punkte an herrscht vollständige Absorption bis in die

Gegend von $\lambda = 7200 \text{ \AA.-E.}$, dann folgt eine allmähliche Zunahme der Durchlässigkeit, die in der Nähe von $\lambda = 9000 \text{ \AA.-E.}$ ein Maximum von 58 v. H. erreicht, um dann wieder auf die Durchlässigkeit Null bei $\lambda = 10000 \text{ \AA.-E.}$ zu sinken.

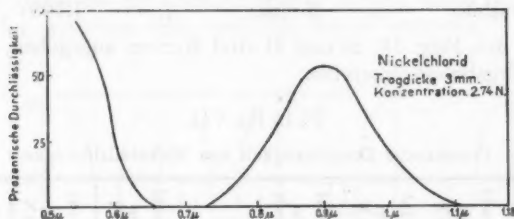


Fig. 19.

Wie auf photographischem Wege gezeigt worden ist, besteht das sichtbare Spektrum von Nickelsalzen aus intensiven breiten Absorptionsbanden sowohl im Blau als auch im Rot und zeigt ein einziges Durchlässigkeitsgebiet, das sich bis etwa $\lambda = 6500 \text{ \AA.-E.}$ ins Rot erstreckt. Es ist interessant, zu bemerken, daß wir mit Hilfe des Radiomikrometers imstande sind, noch ein anderes Durchlässigkeitsgebiet zu untersuchen, das in der Nähe von $\lambda = 9000 \text{ \AA.-E.}$ ein Maximum erreicht. Von dieser Stelle an nimmt die Absorption rasch zu, bis sie das Gebiet der Absorption des Wassers erreicht. Es war wegen der Absorption des Wassers nicht möglich, festzustellen, ob die Lösung jenseits dieses Punktes wieder durchlässig wurde.

Nickelnitrat.

Die Fig. 20, welche die zweite Spalte der Tab. VII darstellt, gibt die Durchlässigkeit wieder, die wir an einer Nickelnitratlösung von der Konzentration 1,68 normal und einer

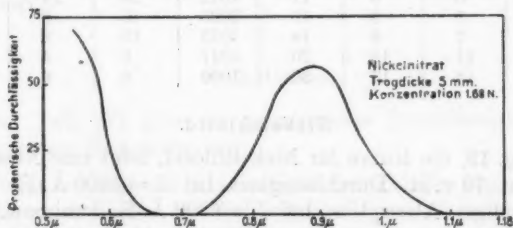


Fig. 20.

absorbierenden Schicht von 5 mm Dicke beobachtet haben. Diese Figur ist fast genau analog der Kurve für Nickelchlorid, die wir im vorigen Absatz besprochen haben, und zeigt Maxima bei $\lambda = 5400 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 9000 \text{ \AA.-E.}$ In dem Gebiet von $\lambda = 7000 \text{ \AA.-E.}$ und jenseits $1,1 \mu$ herrscht vollkommene Absorption. Die Figg. 19 und 20 entsprechen annähernd gleichen Mengen des Chlorids und des Nitrats und sind einander sehr ähnlich.

Nickelsulfat.

Die Kurve, welche die letzte Spalte unserer Tab. VII darstellt, ist in Fig. 21 wiedergegeben. Die Konzentration der Nickelsulfatlösung war 1,108 normal, und die Dicke der absorbierenden Schicht betrug 5 mm. Wie ersichtlich sein wird,

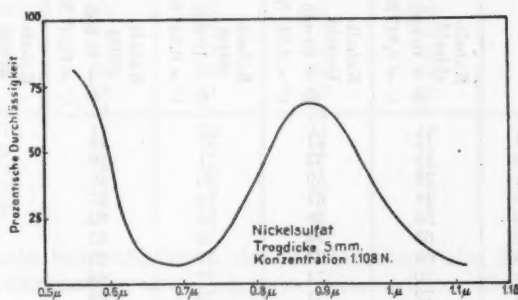


Fig. 21.

ist diese Lösung etwas verdünnter als die beiden anderen Nickelsalzlösungen, die wir untersucht haben, und die Kurve, welche die Durchlässigkeit darstellt, erreicht in keinem Gebiet vollständige Absorption. Durchlässigkeitsmaxima erscheinen in der Nähe von $\lambda = 5400 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 9000 \text{ \AA.-E.}$ und Minima von ungefähr 8 v. H. bei $\lambda = 6900 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 11000 \text{ \AA.-E.}$ Bei größeren Wellenlängen haben wir wegen der intensiven Absorption des Wassers gleich hinter diesem Punkte bei keinem der Nickelsalze Ablesungen vorgenommen.

In der Absorption, wie sie durch die drei Kurven für die drei untersuchten Nickelsalze dargestellt wird, bemerkt man keinerlei auffällige oder charakteristische Verschiedenheiten. Jede dieser Kurven zeigt Maxima und Minima ungefähr in demselben Spektralgebiet.

Kobaltsalze.

Die photographische Platte zeigt, daß Kobaltsalze im sichtbaren Spektralgebiet eine starke ultraviolette Absorption, eine Bande im Orange in der Nähe von $\lambda = 5000 \text{ \AA.}$ -E. und eine von der Mitte dieser Bande nach den größeren Wellenlängen hin zunehmende Durchlässigkeit haben. Es war interessant, zu sehen, ob Kobaltsalzlösungen jenseits der Empfindlichkeitsgrenze der photographischen Platte vollkommen durchlässig wären, oder ob diese Lösungen im Ultrarot abermals Absorption aufwiesen. Es war ferner von Interesse, zu erfahren,

Tabelle VIII.

Prozentische Durchlässigkeit von Kobaltsalzlösungen.

λ	Kobalt- chlorid $D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,347 \text{ N}$	Kobalt- bromid $D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,347 \text{ N}$	Kobalt- nitrat $D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,347 \text{ N}$	Kobalt- sulfat $D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,347 \text{ N}$	Kobalt- azetat $D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,347 \text{ N}$
544	12	21	20	14	15
556	19	33	31	26	31
572	39	50	35	48	53
583	48	61	64	57	59
589	59	68	68	62	69
592	63	74	73	67	72
605	68	74	77	67	72
614	70	74	77	68	74
622	72	74	79	68	75
632	72	75	84	69	76
640	72	75	76	70	77
650	73	76	79	71	76
660	73	78	81	72	80
667	74	78	82	74	83
678	79	82	85	77	84
686	80	84	88	79	85
693	81	85	90	88	88
708	84	87	91	81	89
720	84	89	91	82	92
730	85	87	92	83	89
741	88	88	88	82	91
755	87	89	89	83	91
767	87	92	89	82	92
779	88	89	89	84	90
791	90	89	89	83	90
805	91	89	87	84	89
819	88	88	84	83	90
834	87	87	83	83	86
850	88	86	76	80	86
867	88	95	95	80	85

Tabelle VIII (Fortsetzung).

λ	Kobalt- chlorid $D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,347 \text{ N}$	Kobalt- bromid $D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,347 \text{ N}$	Kobalt- nitrat $D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,347 \text{ N}$	Kobalt- sulfat $D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,347 \text{ N}$	Kobalt- azetat $D = 10 \text{ mm}$ $C = 0,347 \text{ N}$
882	84	84	82	79	83
900	84	81	77	76	84
917	83	82	79	77	82
933	78	77	79	73	78
949	70	69	70	66	70
966	58	55	56	54	56
984	51	49	50	47	52
1,002	49	48	50	47	49
1,018	51	50	50	47	52
1,035	51	50	53	50	52
1,053	48	50	56	49	52
1,072	46	46	50	44	48
1,091	41	41	46	40	41
1,109	34	35	39	34	36
1,123	29	31	35	30	32
1,136	24	25	23	24	25
1,147	17	21	14	16	19
1,162	12	12	13	11	12
1,174	9	10	11	10	10
1,187	9	9	10	9	9
1,202	8	8	9	8	10

ob gleiche Konzentrationen der verschiedenen Salze dieselben Absorptionsbanden aufwiesen, oder verschiedene. Mit diesem Ziel vor Augen untersuchten wir die Lösungen von fünf Kobaltsalzen. In jedem Falle war die Konzentration 0,347 normal und die Dicke der absorbierenden Schicht 10 mm.

Die Ergebnisse sind in der Tab. VIII wiedergegeben. Wenn wir von links beginnen, so enthält die Tabelle der Reihe nach die beobachtete Durchlässigkeit einer 10 mm dicken Schicht von Lösungen der folgenden Salze: Kobaltchlorid, Kobaltbromid, Kobaltnitrat, Kobaltsulfat und Kobaltazetat.

Die in der Tab. VIII enthaltenen Ergebnisse sind als Durchlässigkeitskurven in den Figg. 22 bis 26 dargestellt.

Ein Studium dieser Figuren lehrt, daß sie einander sehr ähnlich sind. Sie haben nämlich alle Durchlässigkeitsmaxima an den folgenden Stellen: $\lambda = 5950 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 7800 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 9100 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 10600 \text{ \AA.-E.}$ Im allgemeinen steigt bei allen untersuchten Kobaltsalzen die Durchlässigkeitskurve

rasch von $\lambda = 5000 \text{ \AA.-E.}$ bis $\lambda = 5900 \text{ \AA.-E.}$, wo die Durchlässigkeit einen Wert von 65 v. H. erreicht. Die Kurven zeigen

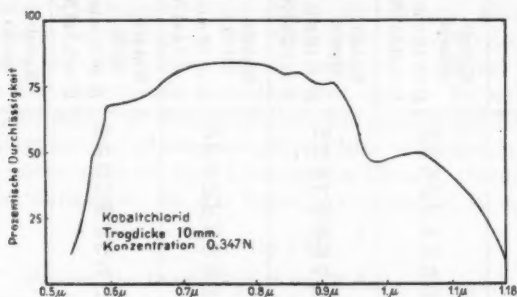


Fig. 22.

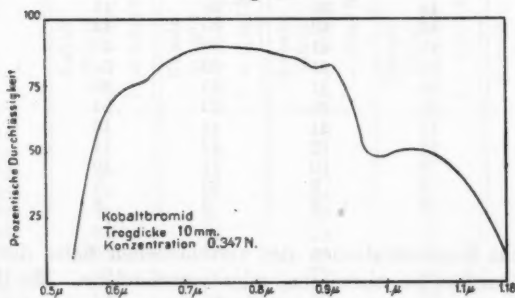


Fig. 23.

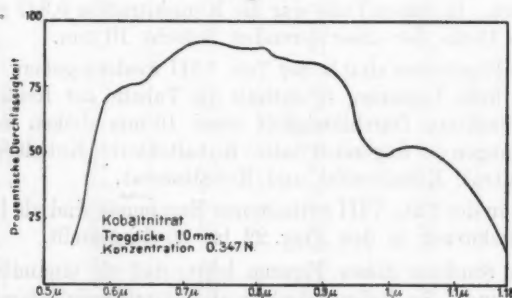


Fig. 24.

eine breite, aber geringe Absorption in dem Gebiet in der Nähe von $\lambda = 6500 \text{ \AA.-E.}$ und erreichen ein Durchlässigkeitsmaximum

in dem Gebiet in der Nähe von $\lambda = 7000 \text{ \AA.-E.}$ bis $\lambda = 8000 \text{ \AA.-E.}$. Dann sinken die Kurven und weisen in der Nähe von $\lambda = 8400 \text{ \AA.-E.}$ $\lambda = 8900 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 9800 \text{ \AA.-E.}$ eine Reihe kleiner Absorptionsgebiete auf. Die letztgenannte dieser Absorptionsbanden zeigt einen ziemlich scharfen Rand nach der Seite der

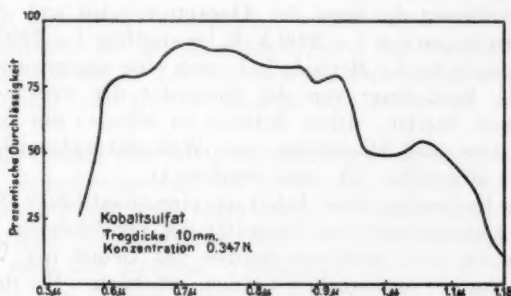


Fig. 25.

kürzeren Wellenlängen zu. Jenseits $\lambda = 10500 \text{ \AA.-E.}$ wächst die Absorption rasch, bis das Gebiet erreicht wird, in welchem Wasser praktisch undurchlässig ist.

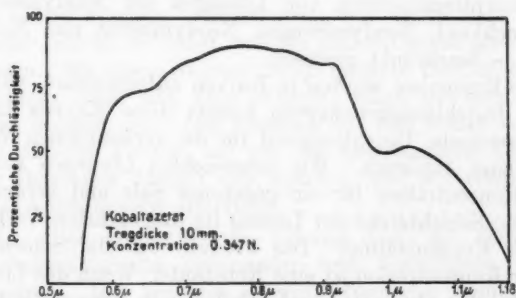


Fig. 26.

Die Fig. 25, welche die Durchlässigkeitskurve des Kobaltsulfats darstellt, erscheint etwas verschieden von den Kurven der übrigen Kobaltsalze, da sie in der Gegend von $\lambda = 8000 \text{ \AA.-E.}$ schärfer ausgeprägte Banden hat.

Allgemeine Diskussion der Ergebnisse.

Durch die Einführung des *Radiomikrometers* in unsere Arbeit wurde diese zu einer quantitativen Untersuchung über die Absorptionsspektren von Lösungen. Das Gitterspektroskop und die photographische Methode leisteten sehr gute Dienste für die Feststellung der Lage der Absorptionslinien und -banden bei Wellenlängen von $\lambda = 2000 \text{ \AA.-E.}$ bis ungefähr $\lambda = 7600 \text{ \AA.-E.}$; die photographische Methode gab auch eine einigermaßen annähernde Vorstellung von der Intensität der verschiedenen Linien und Banden. Diese Methode ist indessen nur eine roh quantitative und hinsichtlich des Wellenlängenbereiches, in dem sie anwendbar ist, sehr beschränkt.

Das Radiomikrometer liefert uns eine quantitative Methode für die Untersuchung der Intensität der verschiedenen Linien und Banden und erweitert überdies das Gebiet der Wellenlängen, das wir untersuchen können, erheblich. Bei den bisherigen Arbeiten mit dem Radiomikrometer ist viel Zeit und Arbeit darauf verwandt worden, das Instrument zu vervollkommen, insbesondere darauf, ein empfindliches Radiomikrometer mit einer kurzen Periode zu konstruieren. Diese Aufgabe hat Hr. Guy mit großem Erfolg gelöst.

Die bisherige Untersuchung war praktisch auf das Studium der Absorptionsspektren von Lösungen der Neodymsalze — Neodymehlorid, Neodymbromid, Neodymnitrat und Neodymacetat — beschränkt gewesen.

Die Ergebnisse wurden in Kurven aufgezeichnet, wie man sie als Durchlässigkeitskurven kennt; diese Kurven bringen die prozentische Durchlässigkeit für die verschiedenen Wellenlängen zum Ausdruck. Wir untersuchten Lösungen verschiedener Konzentration für ein gegebenes Salz und veränderten dabei die Schichtdicke der Lösung im umgekehrten Verhältnis wie ihre Konzentration. Das Produkt aus der Schichtdicke und der Konzentration ist eine Konstante. Wenn das Lösungsmittel bei der Absorption keine Rolle spielt, müssen die Durchlässigkeitskurven für die verschiedenen Konzentrationen irgendeines gegebenen Salzes geradezu übereinander fallen, d. h. die verschiedenen Kurven würden eine und dieselbe Kurve werden.

Wir fanden, daß im allgemeinen, je konzentrierter die Lösung ist, um so geringer die Durchlässigkeit ist, und um so breiter die Absorptionsbanden sind. Dies Ergebnis ist genau

das gleiche, das wir mit dem Gitterspektroskop und der photographischen Methode erhalten hatten. Aber bei der verdünnten Lösung war die Intensität der Banden größer. Wir beobachteten ferner, daß mit zunehmender Verdünnung die Mitte der Bande nach der Seite größerer Wellenlängen hin verschoben wird.

An den Absorptionsspektren von Neodymbromidlösungen beobachteten wir dieselben allgemeinen Änderungen mit der Verdünnung wie an den Spektren des Chlorids; je verdünnter die Lösung war, um so schmäler und intensiver waren die Banden.

Die Banden des Neodymnitrats zeigen im allgemeinen dieselben Veränderungen mit der Verdünnung wie die des Chlorids und des Bromids. Mit zunehmender Verdünnung nehmen die Intensitäten der Banden zu, und ihre Mitten verschieben sich etwas nach den größeren Wellenlängen zu.

Die drei Neodymsalze zeigen somit alle eine Zunahme der Intensität mit der Verdünnung. Wir haben eine mögliche Erklärung dieser Erscheinung auf der Grundlage der Resonanz gegeben. Es ist eine ganz bekannte Tatsache, daß ein Resonator stärker schwingt, wenn er durch Schwingungen eines einzigen schwingenden Resonators von derselben Tonhöhe erregt wird, als wenn er durch eine große Anzahl von Resonatoren in Schwingung versetzt wird, von denen einer dieselbe Tonhöhe hat wie er selbst und die anderen etwas abweichende Perioden. Mit einem Worte: wenn mehrere Oszillatoren dicht beieinander sind, übt jeder einzelne einen gewissen Einfluß auf die übrigen aus. Das Ergebnis ist, daß keiner von ihnen genau dieselbe Periode hat wie der ursprüngliche Resonator. Jeder Resonator dämpft den anderen, und wir erhalten eine minder vollkommene Resonanz.

In einer konzentrierten Lösung sind die Resonatoren verhältnismäßig eng beieinander und beeinflussen einander gegenseitig. Das Ergebnis ist unvollkommene Resonanz, und die Absorptionsbanden sind in der konzentrierten Lösung weniger intensiv.

In der verdünnten Lösung sind die Oszillatoren weiter voneinander entfernt und von großen Mengen Hydratwasser umgeben. Der dämpfende Einfluß wird somit verringert werden. In derartigen Fällen werden wir vollkommenere Resonanz

haben, und die sich ergebenden Absorptionsbanden werden intensiver sein.

Die weitere Untersuchung hat indessen dargetan, daß sich ein Teil dieser Wirkung möglicherweise als Folge des Umstandes erklären läßt, daß die benutzte Spaltbreite nicht unendlich klein war.

Wir fanden mit Hilfe des Radiomikrometers wie mittels des Gitterspektroskops und der photographischen Platte, daß bei einer gegebenen Konzentration das Azetat viel stärker absorbiert als irgendein anderes Neodymsalz.

Eine der interessantesten Tatsachen, die wir bisher mit Hilfe des Radiomikrometers festgestellt haben, ist *die Wirkung des gelösten Stoffs auf die Absorptionsspektren des Wassers*. Wir haben beobachtet, daß wässrige Lösungen hydrierter Salze häufig durchlässiger waren als reines Wasser. Das ist offenbar eine sehr bemerkenswerte Tatsache, und wir gingen sogleich an eine sorgfältige Untersuchung dieses Punktes. Wir verglichen die Absorption wässriger Lösungen stark hydrierter Salze mit der Absorption einer Wasserschicht von gleicher Dicke wie die Wasserschicht in der Lösung, durch die das Licht hindurchgeschickt wurde. Dann führten wir ähnliche Versuche an Salzen aus, die sich bei Anwesenheit von Wasser nur mit einer geringen Menge von Wasser verbinden. Mit einem Wort: wir verglichen die Absorption von Licht durch Wasser mit der Absorption seitens einer gleichen Schichtdicke Wasser in wässrigen Lösungen stark hydrierter Salze und die Absorption von Licht durch Wasser mit der Absorption seitens einer gleichen Schichtdicke Wasser in wässrigen Lösungen solcher Salze, die überhaupt kaum hydriert werden.

Die nicht hydrierten Salze, mit denen wir arbeiteten, waren Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat. Bei dieser ganzen Untersuchung war es notwendig, solche Salze zu wählen, die selbst in dem Gebiet, in dem das Wasser absorbiert, also im Ultrarot, geringe oder gar keine Absorption besitzen. Es stellte sich heraus, daß wässrige Lösungen der vorgenannten Verbindungen dieselbe Absorption aufwiesen wie Wasser von derselben Schichtdicke wie das Wasser in den betreffenden Lösungen. Das entspricht genau den Erwartungen, die wir hegen dürften. Der gelöste Stoff und das Lösungsmittel verbinden sich keineswegs in merklichem Maße mit-

einander, und es würde sehr schwer einzusehen sein, wieso einer von ihnen das Absorptionsvermögen des anderen merklich beeinflussen könnte.

Wenn wir uns den stark hydrierenden Salzen zuwenden, so zeigen sich ganz andere Beziehungen. Die Salze dieser Klasse, die wir untersuchten, waren Calciumchlorid, Magnesiumchlorid und Aluminiumsulfat.

Bei einer 5,3 normalen Lösung von Calciumchlorid ist von $0,9\mu$ bis nahezu 1μ die Lösung durchlässiger. Dann wird für eine kurze Strecke das Wasser durchlässiger. Von $1,05\mu$ bis $1,2\mu$ ist die Lösung durchlässiger und wird bis zu 25 v. H. durchlässiger als das reine Wasser. Das Wasser wird erst am Grunde der „Wasserbanden“, bei ungefähr 1μ , und in der Nähe hiervon, durchlässiger als die Lösung. Eben dies müssen wir erwarten, wenn der gelöste Stoff auf das Absorptionsvermögen des Wassers einen dämpfenden Einfluß ausübt. Wenn wir eine geringere Schichtdicke der Calciumchloridlösung verwenden, ist das Wasser in der Gegend von $1,25\mu$ durchlässiger als die Lösung. Von dieser Bande an nach der Seite der größeren Wellenlängen hin wird die Lösung durchlässiger als das Wasser, bis wir $1,42\mu$ erreichen, wo dann sowohl die Lösung als auch das Wasser praktisch undurchlässig sind.

Die Ergebnisse für Magnesiumchlorid sind im wesentlichen dieselben wie die für Calciumchlorid erhaltenen. Der Hauptunterschied besteht darin, daß beim Magnesiumchlorid von $1,0\mu$ bis $1,1\mu$ das Wasser durchlässiger ist, während beim Calciumchlorid in diesem Gebiet die Lösung durchlässiger ist. Der Unterschied zwischen dem Wasser und der Magnesiumchloridlösung ist indessen in diesem Gebiete nicht groß. Bei größeren Wellenlängen als $1,1\mu$ ist die Magnesiumchloridlösung, gerade wie die Calciumchloridlösung, durchlässiger als das Wasser, und zwar ist der Unterschied bei beiden Salzen von derselben Größenordnung.

Als wir eine geringere Schichtdicke der Lösung benutzten, war von $1,22\mu$ bis $1,34\mu$ das Wasser durchlässiger. Bei den größeren Wellenlängen war die Lösung durchlässiger.

Die Kurve für Aluminiumsulfat zeigt folgende neue Eigentümlichkeit: Bei 1μ ist die Lösung durchlässiger als das Wasser. Über $1,04\mu$ hinaus ist das Wasser bis $1,17\mu$ durchlässiger,

und danach ist die Lösung durchlässiger, wie beim Magnesiumchlorid und beim Calciumchlorid. In der Gegend von $1,2\mu$ ist das Wasser undurchlässiger, wenn man eine dünnere Schicht der Lösung anwendet. Von $1,29\mu$ bis $1,36\mu$ ist das Wasser durchlässiger; jenseits $1,36\mu$ ist die Lösung durchlässiger.

Die Erklärung für diese ziemlich merkwürdigen Ergebnisse ist die, daß sie von irgendeiner Wirkung des gelösten Stoffs auf das Lösungsmittel herrühren müssen. Daß das Lösungsmittel die Absorptionsspektren der Lösung beeinflussen kann, haben zuerst Jones und Anderson¹⁾ nachgewiesen. Seither haben Jones und Strong²⁾ eine große Anzahl von Beispielen für eben diesen Einfluß gefunden. Dieser Einfluß wurde in befriedigender Weise als Folge einer Verbindung des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoffe erklärt, und diese Erklärung diente auch für viele Tatsachen, die sich auf andere Weise nicht hinreichend erklären ließen. Diese Theorie der Solvatbildung in Lösungen hat uns gute Dienste geleistet bei der Erklärung vieler Erscheinungen, die sich durch die Theorie der elektrolytischen Dissoziation allein nicht erklären ließen, wie des öfteren dargetan worden ist.

Eben diese Solvattheorie der Lösungen scheint uns bei der Erklärung der soeben besprochenen Tatsachen behilflich zu sein. Jene Stoffe, die keine Hydrate bilden, wenn sie sich in Gegenwart von Wasser befinden, zeigen, soweit die Absorptionsspektren in Frage kommen, normale Ergebnisse. Ihre Lösungen haben dieselbe Absorption wie die gleiche Menge Wasser, und der Stoff selbst zeigt keine Absorption.

Die hydrierten Salze, und nur diese, liefern die hier verzeichneten anormalen Ergebnisse. *Das in Verbindung befindliche Wasser scheint eine geringere Fähigkeit zu haben, Licht zu absorbieren, als freies, oder nicht in Verbindung befindliches Wasser.* Hierdurch würden sich sämtliche beobachteten Tatsachen erklären.

Es ist zu bemerken, daß durch die Gegenwart des Salzes die Absorption des Wassers nach den größeren Wellenlängen

1) H. C. Jones u. J. A. Anderson, Carnegie Institution of Washington, Pub. Nr. 110.

2) H. C. Jones u. W. W. Strong, Carnegie Institution of Washington, Pub. Nr. 130 u. 160.

hin verschoben wird. Es war früher beobachtet worden, daß Temperaturerhöhung und Konzentrationssteigerung die Absorption des Salzes nach den größeren Wellenlängen hin verschoben. Die Wirkung einer Temperaturerhöhung und einer Konzentrationssteigerung besteht darin, die in der Lösung vorhandenen Hydrate zu vereinfachen. Dieser vereinfachte Resonator verschiebt die Absorption nach dem Rot zu. Die Wirkung des Salzes auf die Absorption des Wassers ist dieselbe wie die einer Temperaturerhöhung und einer Konzentrationssteigerung der Lösung auf die Absorption des gelösten Stoffes. Möglicherweise verringert der gelöste Stoff die Assoziation des Lösungsmittels und vereinfacht somit den Resonator. Das mag besonders beim Hydratwasser oder dem mit dem gelösten Stoffe verbundenen Wasser der Fall sein.

Wir betrachten diese neue spektroskopische Beweisführung für die Solvattheorie der Lösungen als die vermutlich direkteste, die wir zugunsten der Auffassung, daß zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoffe eine Verbindung stattfindet, besitzen, oder zu erhalten hoffen dürfen.

Bei der Untersuchung der *Absorptionsspektren von Salzen* verglichen wir die Intensität des Lichtes nach dem Durchgange durch die Lösung des betreffenden Salzes mit der Intensität des Lichtes nach dem Durchgange durch eine Schicht Wasser gleich der Wasserschicht in der betreffenden Lösung.

Das Absorptionsspektrum des Neodymchlorids weist drei ausgeprägte Minima auf, welche drei Absorptionsbanden darstellen, deren Mitte in der Nähe von $\lambda = 7300 \text{ \AA.-E.}$, bzw. $\lambda = 7950 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 8700 \text{ \AA.-E.}$ liegt; es zeigt ferner minder ausgeprägte Banden nahe bei $\lambda = 7150 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 9000 \text{ \AA.-E.}$. Die letztgenannte Bande mag teilweise vom Lösungsmittel herühren. Bei allen vier untersuchten Verdünnungen zeigen die Banden bei $\lambda = 7300 \text{ \AA.-E.}$ und bei $\lambda = 7900 \text{ \AA.-E.}$ innerhalb eines beträchtlichen Wellenbereiches vollständige Absorption. Das Minimum der Bande $\lambda = 8700 \text{ \AA.-E.}$ wird mit zunehmender Verdünnung allmählich vertieft.

Die Durchlässigkeitsmaxima der Neodymchloridlösungen treten in der Nähe von $\lambda = 7600 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 8400 \text{ \AA.-E.}$ auf, und diese Lösungen werden hinter 1μ fast vollkommen durchlässig, bis auf die Absorption des Lösungsmittels in diesem

Gebiete. Es scheint, daß das Beersche Gesetz für die ultrarote Absorption von Neodymchloridlösungen im allgemeinen gilt.

Die Minima in den Kurven für die verdünnteren Lösungen von Neodymchlorid liegen ungefähr an denselben Stellen wie die Minima in den Kurven für die konzentrierteren Lösungen, aber die Lösungen sind durchlässiger, da sie verdünnter sind; daher sind die Minima nicht so ausgeprägt. Die maximale Absorption tritt in der Nähe von $\lambda = 7300 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 7900 \text{ \AA.-E.}$ auf. Die Bande bei $\lambda = 8700 \text{ \AA.-E.}$ hat ein Durchlässigkeitsminimum von 64 H. In den Gebieten von $\lambda = 7200 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 7600 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 8300 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 9300 \text{ \AA.-E.}$ herrscht vollkommene Durchlässigkeit. Der bei sämtlichen Kurven hinter $0,9 \mu$ auftretende Abfall rührt von der Absorption des Wassers her.

Bei weiterer Steigerung der Verdünnung der Lösung erfolgt eine Erniedrigung der Maxima. Die Veränderung ist am ausgeprägtesten bei der Bande bei $\lambda = 8700 \text{ \AA.-E.}$, und hier ist die Absorption des Wassers am stärksten ausgeprägt. Die Absorption des Wassers zusammen mit der Korrektur für die Spaltbreite kann diese Änderung erklären, und das Beersche Gesetz mag für die verdünnten Lösungen von Neodymchlorid fast ebenso gut gelten wie für die konzentrierteren.

Neodymnitrat weist drei Minima bei $\lambda = 7300 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 7950 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 8750 \text{ \AA.-E.}$ auf. Die Banden des Nitrats sind nicht so intensiv wie jene des Chlorids, denn die Lösung des Nitrats ist nicht so konzentriert wie die des Chlorids. Die Banden des Nitrats werden, wie die des Chlorids, mit zunehmender Verdünnung intensiver. Die Absorption des Wassers wird hinter 1μ mehr und mehr ausgeprägt.

Die Minima bei den Neodymazetatlösungen fallen angenähert auf dieselben Stellen wie beim Chlorid und beim Nitrat.

Neodymazetatlösungen zeigen, wie es die photographische Methode angedeutet hat, ein stärkeres Absorptionsvermögen als Lösungen des Chlorids oder des Nitrats. Die Bande bei $\lambda = 7000 \text{ \AA.-E.}$ ist beim Azetat ein wenig intensiver. Die intensiveren Banden bei $\lambda = 7300 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 7950 \text{ \AA.-E.}$ zeigen dasselbe Streben nach einer Erniedrigung ihrer Minima mit zunehmender Verdünnung. Es findet eine rasche Zu-

nahme der Absorption in der Nähe von $\lambda = 9500 \text{ \AA.-E.}$ statt, die von dem in der Lösung vorhandenen Wasser herrührt.

Lösungen von Praseodymsalzen sind im Ultrarot bis $1,5 \mu$ durchlässig, abgesehen von zwei sehr schwachen Banden, die in die Mitte der intensiven Wasserbanden fallen. Praseodymsalze haben zwei Bandengruppen, und zwar eine im Grün, nahe bei $\lambda = 4600 \text{ \AA.-E.}$, und eine andere in der Nähe von $\lambda = 5900 \text{ \AA.-E.}$ Wir haben uns bei unseren Untersuchungen wegen der geringen Energiemenge, die bei $\lambda = 4600 \text{ \AA.-E.}$ durchgelassen wird, auf die letztere dieser beiden Banden beschränkt. Die Kurven, welche die Absorption von Praseodymchloridlösungen verschiedener Konzentration darstellen, sind innerhalb der möglichen Versuchsfehlergrenzen identisch. Die mit dem Radiomikrometer erhaltenen Ergebnisse stehen im Einklang mit denen, die wir mit dem Gitter und der photographischen Platte erhalten hatten. Das Minimum tritt in jedem Falle in der Nähe von $\lambda = 5900 \text{ \AA.-E.}$ auf. Die gesamte Abweichung vom Beerschen Gesetz, wie sie Praseodymchloridlösungen aufweisen, liegt innerhalb der Versuchsfehlergrenzen.

Die Kurven für Praseodymnitrat zeigen, daß das Beersche Gesetz hier ebenso gilt wie beim Chlorid.

Lösungen von Nickelchlorid zeigen eine zunehmende Absorption von $\lambda = 5200 \text{ \AA.-E.}$ bis $\lambda = 6300 \text{ \AA.-E.}$, wo sie vollständig ist. Die vollständige Absorption erstreckt sich bis $\lambda = 7200 \text{ \AA.-E.}$ Die Durchlässigkeit nimmt dann bis $\lambda = 9000 \text{ \AA.-E.}$ zu und darauf ab bis auf Null bei $\lambda = 10000 \text{ \AA.-E.}$ Das sichtbare Spektrum von Nickelsalzen besteht aus intensiven breiten Absorptionsbanden im Blau und Rot mit einem einzigen Durchlässigkeitsgebiet im Rot, das sich bis ungefähr $\lambda = 6500 \text{ \AA.-E.}$ erstreckt. Mit Hilfe des Radiomikrometers konnten wir das Durchlässigkeitsgebiet in der Nähe von $\lambda = 9000 \text{ \AA.-E.}$ untersuchen. Darüber hinaus konnten wir wegen der Absorption des Wassers nicht gehen.

Die Absorption des Nickelnitrats ähnelt jener des Chlorids sehr. Es findet eine maximale Absorption bei $\lambda = 5400 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 9000 \text{ \AA.-E.}$ statt. In dem Gebiete von $\lambda = 7000 \text{ \AA.-E.}$ und hinter $1,1 \mu$ herrscht vollständige Absorption.

Die untersuchte Lösung des Nickelsulfats ist etwas stärker verdünnt als die des Chlorids und die des Nitrats. In keinem Gebiet herrscht vollständige Absorption. Maximale Durch-

lässigkeit findet in der Nähe von $\lambda = 5400 \text{ \AA.-E.}$ und von $\lambda = 9000 \text{ \AA.-E.}$ statt, und Minima liegen bei $\lambda = 6900 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 11000 \text{ \AA.-E.}$ Wegen der intensiven Absorption des Wassers dehnten wir die Ablesungen nicht über dieses Gebiet hin aus. Die drei untersuchten Nickelsalze haben fast genau dieselben Absorptionsspektren, denn die Kurven weisen fast genau in denselben Gebieten des Spektrums Maxima und Minima auf.

Kobaltsalze haben im sichtbaren Gebiet eine starke ultraviolette Absorption. Es besteht eine Bande im Orange in der Nähe von $\lambda = 5000 \text{ \AA.-E.}$ und eine nach Rot hin zunehmende Durchlässigkeit. Wir haben die ultrarote Absorption von Kobaltsalzlösungen untersucht und die Absorption des Chlorids, des Bromids, des Nitrats, des Azetats und des Sulfats miteinander verglichen. Die Durchlässigkeitskurven haben bei allen diesen Salzen Maxima bei $\lambda = 5950 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 7800 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 9100 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 10600 \text{ \AA.-E.}$

Die Durchlässigkeitskurven für sämtliche untersuchte Kobaltsalze steigen von $\lambda = 5000 \text{ \AA.-E.}$ bis $\lambda = 5900 \text{ \AA.-E.}$ rasch an. Die Kurven zeigen eine breite, geringe Absorption in dem Gebiet in der Nähe von $\lambda = 6500 \text{ \AA.-E.}$ und erreichen ein Durchlässigkeitsmaximum von $\lambda = 7000 \text{ \AA.-E.}$ bis $\lambda = 8000 \text{ \AA.-E.}$ Es besteht eine Reihe kleiner Absorptionsgebiete nahe bei $\lambda = 8400 \text{ \AA.-E.}$, $\lambda = 8900 \text{ \AA.-E.}$ und $\lambda = 9800 \text{ \AA.-E.}$ Jenseits von $\lambda = 10500 \text{ \AA.-E.}$ nimmt die Absorption rasch zu bis zu dem Gebiet, wo Wasser praktisch undurchlässig ist.

Die Kurven für Kobaltsulfat sind ein wenig besser definiert als die für die übrigen Kobaltsalze.

Zum Schlusse möchten wir Hrn. Professor A. H. Pfund für die wertvollen Ratschläge danken, die er uns während des Fortganges unserer Arbeit hat zuteil werden lassen; ferner danken wir Hrn. Dr. E. J. Schaeffer, der uns bei der Ausführung der Ablesungen behilflich gewesen ist.

Johns Hopkins Universität,
Baltimore 1913.

(Eingegangen 28. Oktober 1913.)

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

4. *Das thermoelektrische Verhalten der Metalle bei tiefen Temperaturen;* *von G. Wietzel.*

(Auszug aus der Dissertation.)

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.]

Die Thermoelemente staken in dünnen, sogenannten Bougieröhren, die gut isolierten und auch bei tiefen Temperaturen nicht brachen.

Die eine Lötstelle hatte stets die Temperatur des schmelzenden Eises (273,09 abs. Temp.). Wurden mehrere Elemente zu gleicher Zeit gemessen, so waren die Eislötstellen voneinander isoliert. Die zweite Lötstelle befand sich auf Temperaturen zwischen 273 u. 14° abs. Sie war allen Elementen gemeinsam und stak in der Höhlung eines Kupferzylinders, an den sie mit Woodscher Legierung, welche die ganze Höhlung ausfüllte, befestigt war. (Die Bougieröhren reichten bis an die Vereinigungsstelle, so daß sich erst dort die einzelnen Elemente berührten.) Der Kupferzylinder hatte guten Kontakt mit einer ihn umgebenden Silberhülle, auf die das Platinthermometer gewickelt war. Dieses paßte wieder in die Höhlung eines 8 cm hohen Kupferblockes vom Durchmesser 2,5 cm, der infolge der hohen Wärmeleitfähigkeit des Kupfers ein vorzüglicher Thermostat war.

Anfänglich wurde nach der Ausschlagsmethode gemessen, später ging ich zu dem von Korrekturen freien Kompensationsverfahren über. Die stromliefernde Quelle bildete ein Akkumulator, der in einer kleinen Kompensationsbrücke durch ein Westonelement geeicht wurde. Der Widerstand des Platinthermometers wurde in einer Wheatstoneschen Brücke gemessen. Doch wurde die wegen der Thermokräfte nötige Vorsicht gebraucht, daß nicht wie üblich das Galvanometer sondern der Akkumulator ausgeschaltet wurde.

Bei dem Kompensationsverfahren wurde ein äußerst volt-empfindliches Galvanometer von Hartmann u. Braun mit einem nur geringen Widerstand von 5,5 Ω benutzt; die Emp-

findlichkeit, auf den benutzten Abstand von 3 m berechnet, war $1 \text{ cm} = \frac{1}{2}$ Mikrovolt. Als äußerst praktisch erwies sich eine auf Veranlassung des Hrn. Dr. Eucken in der Institutswerkstatt angefertigte kleine Kompensationsbrücke, die nur aus den beiden Widerständen $101,83 \, \Omega$ und $98,17 \, \Omega$ bestand. Sie ist eingerichtet für die selbstanzufertigenden Westonelemente und einen als Speiseelement dienenden Akkumulator.

Die Umschalter waren, um selbst möglichst thermoelektrizitätsfrei zu sein, folgendermaßen gebaut: Die Zuleitungsdrähte führten in etwa 8 cm lange, dünnwandige, enge Reagenzgläser, die halb mit Quecksilber gefüllt waren und die fest in einem paraffinierten Korken staken. Dieser paßte auf ein Glasgefäß, in welchem sich ebenfalls Quecksilber befand, so daß die Reagenzgläser vollkommen von dem gutleitenden Metall umgeben waren. Das Quecksilberbad hing in einem Ölbad, und dieses wiederum war von einer höheren Blechbüchse umgeben, die das Innere vor äußeren Einflüssen, besonders vor kaltem Luftzuge und Strahlung, schützen sollte und die bei Nichtgebrauch stets durch einen Deckel verschlossen gehalten wurde. Die Verbindung zwischen je zwei Glasröhren stellten Kupferdrähte her, die mit Schwefel in einen mit Schwefel getränkten Korkstopfen gekittet waren. Alle Metallübergänge im gesamten Galvanometerkreis wurden möglichst vor Temperaturdifferenzen geschützt, da sie störende Thermokräfte zur Folge gehabt hätten.

Zur Herstellung konstanter Temperaturen wandte ich folgendes Verfahren an: Den Kupferblock umgab ich mit einem eng anschließenden, eine Heiz-Konstantanwicklung tragenden Bleirohr, und brachte ihn in ein ungefähr passendes, auspumpbares Dewar, das je nachdem, ob man eine größere oder geringere Verminderung der Wärmeleitfähigkeit braucht, mehr oder weniger auszupumpen ist. Das Ganze steckte ich etwa zur Hälfte in flüssige Luft, die sich in einem weiteren Dewar befand, und führte, sobald die gewünschte Temperatur erreicht war, genau so viel Wärmemenge durch den Strom zu, wie durch das umgebende Kältemittel entzogen wurde, was bei Benutzung eines die Hundertstel Ampère zeigenden Meßinstrumentes nach einigem Probieren gut gelang. Mittels dieser Vorrichtung konnte ich jede beliebige Temperatur längere Zeit konstant halten bei einem Schwanken von ein bis zwei Hundertstel Grad. Leider werden bei Versuchen mit flüssigem Wasserstoff ziemliche

Mengen desselben verbraucht, so daß ich mir nur einmal Temperaturen zwischen 20° und 80° abs. auf diese Weise herstellte. Diese erzielte ich entweder durch Einleiten von Wasserstoffgas in flüssige Luft (erreichte Abkühlung betrug 8°) oder durch Abpumpen desselben. Ebenso pumpte ich flüssigen Wasserstoff ab bis zu 14° abs. Dabei war eine kleine Widerstandswicklung von Vorteil, um durch Heizen dem durch Abpumpen kälter gewordenen Kühlmittel schnell wieder die gewöhnliche Temperatur bei Atmosphärendruck zu geben, während ohne diese Vorrichtung der unterkühlte Zustand nur allmählich zurückgeht.

Soweit es sich nicht um Wasserstoffgebiete handelte, wurde — wie schon erwähnt — die Temperatur mit einem Platinthermometer gemessen, dessen Herstellung besondere Sorgfalt erforderte: 8 m Platindraht vom Durchmesser 0,05 mm wurden isoliert auf eine Silberrolle gewickelt. An das Platin schlossen sich zuerst kurze Kupferdrähte, dann zur Herabsetzung der Wärmeleitfähigkeit 10 cm lange Konstantandrähte und dann Kupferlitze. Der gesamte Zuleitungswiderstand war bekannt und auch seine geringe Änderung bei tiefen Temperaturen an einem vollkommen gleichen Modell der Zuleitungen gemessen. Mit Hilfe der Nernstschen Formel¹⁾

$$W_1 = \frac{w_2 - \alpha}{1 - \alpha}$$

war für das von mir benutzte Platin schon vorher durch Vergleich mit dem Kamerlingh-Onnesschen Platin²⁾ die Temperaturskala durch Hrn. v. Siemens³⁾ aufgestellt. Mit einem Sauerstoffdampfdruckthermometer eichte ich mein Platinthermometer und fand geringe Abweichungen. Die ganz tiefen Gebiete (20° und tiefer) wurden durch Messen des Dampfdruckes mit einem Manometer nach der Wasserstoffdampfdrucktabelle von Travers⁴⁾ bezogen auf die Heliumskala bestimmt.

Da es sich hauptsächlich um die Bestimmung der Thermokräfte reiner Metalle handelte, so wurde darauf geachtet, möglichst reine Materialien zu bekommen.

Es war von Kahlbaum bezogen: Pb I, Cu I, Ag II, Zn I, Sn, Cd I, Fe I (gezogen v. Heraeus) Fe II (Klavierdraht)

1) Berl. Berichte 13. p. 311. 1911.

2) Communicat. of Leyden 95 u. 99.

3) H. v. Siemens, Ann. d. Phys. 42. p. 871. 1913.

4) M. W. Travers, Gasuntersuchungen, p. 266.

von Heraeus: Ag I, Ag II, Au I, Au II, Au III, Pt III
 von de Haën: Pb II, Zn II, Cd II
 von Rößler-Berlin: Ag III, Au IV, Pt I, Pt II
 von Hartmann & Braune (sogenannte Haardrähte 0,2 mm)
 Cu II Al, Zn III, Ni II, Fe III, Stahl Konstantan II,
 Culmitz, Nickelin, Manganin, Neusilber, Phosphorbronze,
 Messing, Resistein, Krupp
 von Vereinigten Deutschen Nickelwerken: Kobalt, Ni I,
 Superior, Chronin.

Die Stärke der als Thermoelemente benutzten Drähte betrug 0,1—0,5 mm, einige von ihnen wurden auch vorher sorgfältig in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeglüht.

In den folgenden Tabellen sind die elektromotorischen Kräfte E in Mikrovolt, die Temperaturen T in absoluter Zählung angegeben. + bedeutet, daß das Blei in Verbindung mit dem Ende des Metalles, welches auf 273,09 steht, auf niederem Potential steht als der andere Bleidraht, oder anders ausgedrückt, daß der Strom durch die wärmere Lötstelle 273,09 abs. Temp. vom Blei zu dem betreffenden Metall geht.¹⁾

Wenn auch zum Teil die Elemente nicht direkt an Blei angeschlossen waren, so ist dieses Metall jedoch insofern thermoelektrisch bevorzugt, als es keinen²⁾ oder nur geringen³⁾ Thomsoneffekt besitzt. Deshalb sind im folgenden die Werte in der Regel auf Blei bezogen angegeben, nur bei den Gold- und Silbersorten finden sich auch Zahlen, die sich auf reines, ungeglühtes Silber beziehen.

<i>Blei.</i>					
Pb II/Pb I				Pb II/Pb I	
T	E	T	E	T	E
165,8	+ 1	84,8	+ 1		
102,2	+ 0	20,4	+ 12		
(also wirkliche Abweichung nur bei ganz tiefer Temperatur).					
<i>Kupfer.</i>					
Cu I/Pb I					
T	E	T	E	T	E
		234,9	+100,8	180,6	+ 229,8
261,5	+32,4	208,0	167,3	170,0	252
256,8	45,2	199,3	187,6	158,6	276
246,7	70,9	191,4	205,4	142,9	306,7

1) So F. Braun im Handbuch der Physik; anders Dewar.

2) Le Roux, Ann. d. chim. et phys. 10. p. 258. 1867.

3) A. Batelli. Siehe Chwolson IV, p. 734; H. Haga, Wied. Ann. 32. p. 131. 1887.

Kupfer (Fortsetzung).

<i>T</i>	<i>E</i>
140,3	+312,3
127,0	339
97,1	398,7
90,7	431,9
78,0	448
86,1	520
20,4	541

Cu II/Pb I	
<i>T</i>	<i>E</i>
213,1	+159,5
209,6	167
198,6	201,4
121,9	346
107,9	371
79,7	431,7

<i>T</i>	<i>E</i>
71,75	+447,1
68,2	453,8
65,9	458,6
62,0	466,5
20,4	534
14,1	536,7

Silber.

Ag Ia
unausgeglüht

Ag Ia/Pb I	
<i>T</i>	<i>E</i>
215,7	+157,9
194,3	207
147,9	299,2
81,6	431,3
79,85	435,3
71,55	448,8
63,7	462,8
20,4	540,2
19,3	541,2
16,4	542,9
14,1	544,5

Ag Ib ausgeglüht

Ag Ib/Ag Ia	
<i>T</i>	<i>E</i>
240,1	-14
215,9	201
196,3	22,7
147	35
80,7	46,3
71,3	47,3
64,1	48
18,6	54

Ag IIa
unausgeglüht

Ag IIa/Ag Ia	
<i>T</i>	<i>E</i>
194,7	-14,7
80,7	38,8
20,4	61,6

Ag IIb
ausgeglüht

Ag IIb/Ag Ia	
<i>T</i>	<i>E</i>
246,8	-15,2
225,5	24,3
210,4	34,4
163,7	53,1
106,1	80
89,9	86,8
81,0	91,2
75,1	94,8
67,2	99,6
61,3	103,3
20,4	133,2
17,7	132,6
15,2	134

Ag III/Pb I

<i>T</i>	<i>E</i>
261,6	+31,3
256,6	44,9
214,2	146
208,6	165,7
200,1	184,6
198,9	186,6
191,5	203,7
188,9	209,2
180,8	226,7
169,9	249
144,3	300
142,7	302,8
127,2	333,8
122,3	342,7
84,8	408,8
79,7	418,2
35,6	494,6
20,4	521,6

Ag IV/Ag Ia

<i>T</i>	<i>E</i>
195,9	-12,1
80,7	27,3
71,6	27,6
63,8	28,9
20,4	32

Gold.

Au Ia ausgeglüht

Au Ia/Ag Ia	
<i>T</i>	<i>E</i>
225,5	-4,5
195,9	6,4
163,8	10,4

<i>T</i>	<i>E</i>
105,7	-17,8
90,0	22,6
80,9	26,8
75,0	29,3
67,1	33,0

<i>T</i>	<i>E</i>
61,0	-37,2
20,4	90,6
19,4	92,4
17,7	98,4
15,4	108,7

Gold (Fortsetzung).

Au Ib	
ungeglüht	
Au Ib/Ag Ia	
<i>T</i>	<i>E</i>
225,3	-2,8
195,9	4,4
163,8	6,2
105,8	12,4
90,0	17,2
80,8	20,8
75,0	22,5
67,2	26,8
60,5	30,4
20,4	74,4
19,4	74,5
17,8	77,8
15,3	84,9

Au IIIa	
ungeglüht	
Au IIIa/Ag Ia	
<i>T</i>	<i>E</i>
215,2	-4
141,2	7,1
101,9	11,5
80,75	23,6
71,6	26,3
64,8	29,7
20,4	65,7

Pt I/Pb I	
<i>T</i>	<i>E</i>
213,6	-400
209,3	430,3
194,5	588
127,5	994,7
118,7	1055
107,7	1135
81,6	1315
80,4	1323,5
77,2	1345
68,3	1402
65,8	1417

<i>T</i>	<i>E</i>
18,8	-69,8
15,9	79,2

Au IIa	
ausgeglüht	
Au IIa/Ag Ia	
<i>T</i>	<i>E</i>
225,1	-2,5
196,0	3,2
162,6	4
106,1	6,6
90,0	7,6
80,8	9,2
75,0	10,4
67,2	11,6
20,4	31,4
19,4	29,6
18,0	30
15,5	31

Au IIb	
unausgeglüht	
Au IIb/Ag Ia	
<i>T</i>	<i>E</i>
225,4	-1,2
195,9	2
163,9	2,7
106,0	4

Platin.

<i>T</i>	<i>E</i>
61,8	-1441
20,4	1637
16,45	1647
14,1	1652,5

Pt II/Pb I	
<i>T</i>	<i>E</i>
194,6	-111
102,5	-65
85,8	-34
20,4	+103

<i>T</i>	<i>E</i>
90,0	-5,2
80,9	6,4
75,1	7,2
67,2	8,0
20,4	25
19,4	23,6
15,5	25,3

Au IV/Pb I	
<i>T</i>	<i>E</i>
249,3	+67,11
220,2	143,5
194,6	204,9
179,7	269,7
154,5	292,5
142,7	316,0
120,4	356,9
112,0	371,7
102,5	387,4
84,6	417,4
80,5	423,5
74,2	433
67,8	444,2
60,5	456,2
20,4	519,3
16,6	521,5
15,4	522,1
14,3	522,7

Pt III/Pb I	
<i>T</i>	<i>E</i>
219,8	-104,8
190,8	-117,6
146,6	-66,3
135,9	-37,4
123,3	-3
115,2	+36,3
103,5	+81,6

Aluminium.

Al/Pb I					
T	E	T	E	T	E
249,3	+8,1	142,7	+64,0	67,7	+126,3
222,1	19,6	120,8	80,0	60,5	132,5
194,6	31,5	111,6	87,8	20,4	149
179,7	40,2	84,7	111,3	18,3	148,6
165,2	49	80,5	114,6	15	147,7
154,4	55,8	75,4	119,5	14,3	147,4

Zink.

Zn I/Pb I				Zn II/Pb I	
T	E	T	E	T	E
249,3	+61,2	93,2	+251,7	194,7	+133
220,4	119,1	80,6	260,8	80,5	221
194,6	159,5	75,1	267,2	20,4	236
180,3	179,2	66,9	276,2	Zn III/Pb I	
165,3	193,3	60,5	285,1	T	E
154,5	204,3	20,4	357,1	194,6	+139
142,7	212	15,0	365,9	103,3	238
117,2	234,1			84,4	246,5
102,6	245,6			20,4	264

Zinn.

Sn/Pb I					
T	E	T	E	T	E
249,6	-7,2	157,7	-30,6	84,5	-77,9
220,1	14	154,1	32,1	75,7	81,3
194,6	13,4	142,7	35,8	68,4	84,8
179,9	22,2	121,1	47,3	60,6	86,1
165,0	27,7	111,6	52,3	20,4	102
		103,0	57		

Cadmium.

Cd I/Pb I				Cd II/Pb I	
T	E	T	E	T	E
240,9	+54,9	106,6	+253,2	194,7	+161
215,5	132,5	102,3	254	80,6	258
195,8	164	80,7	271,4	20,4	357
165,6	208,2	71,6	282,3		
142,2	224,4	63,7	291		
116,8	240,7	20,45	371		

Co/Pb I

<i>T</i>	<i>E</i>
248,9	-440
220,8	876,5
194,6	1204
180,4	1350
164,8	1491

Ni I/Pb I

<i>T</i>	<i>E</i>
216,3	-920
208,0	1030
194,5	1229,5
124,9	2050
118,7	2110
107,9	2211
81,6	2430
80,5	2438

Fe Ia

ausgeglüht

Fe Ia/Pb I

<i>T</i>	<i>E</i>
240,8	+551,6
215,5	996,3
196,1	1353
165,4	1832,5
141,1	2298
125,4	2559
118,4	2675
107,3	2835,5
81,7	3173
79,8	3193,5
71,4	3278,5
63,8	3345,5
20,4	3549,2
16,3	3547,9
14,9	3545

T

194,6

102,2

E

+1227

2551

Kobalt.

<i>T</i>	<i>E</i>
154,6	-1569
142,8	1658,3
120,7	1771,5
112,1	1805,4
103,2	1836,4
93,6	1859,6

Nickel.

<i>T</i>	<i>E</i>
79,7	-2443
72,1	2495
68,3	2520
66,2	2533
61,9	2560
20,4	2743
17,65	2751,5
14,1	2753,8

Eisen.

Fe IIb

ausgeglüht

Fe IIb/Pb I

<i>T</i>	<i>E</i>
194,7	+1387
80,8	2720
20,4	3600

Fe IIa

unausgeglüht

Fe IIa/Pb I

<i>T</i>	<i>E</i>
241,1	+451,8
215,8	820,8
195,9	1120,6
167,5	1524
140,8	1989
107,5	2302
81,5	2571,5
80,0	2583,5

Stahl.

T

84,3

20,4

T

[80,55 -1846,8]

65,5 1893,7

60,8 1894,6

20,4 1887,7

18,3 1887

15,2 1884

Ni II/Pb I

<i>T</i>	<i>E</i>
194,6	-1373
102,8	2578
84,3	2754
20,4	3110

T

71,6 +2647,5

64,4 2695

20,4 2822

18,1 2822,4

15,9 2822

14,8 2820

Fe IIb

ausgeglüht

Fe IIb/Pb I

<i>T</i>	<i>E</i>
194,7	1139
80,5	2585
20,4	2837

Fe III/Pb I

<i>T</i>	<i>E</i>
194,6	+1152
102,5	2382
84,3	2566
20,4	2835

T

+2747

3032

Konstantan.

Konst. I/Blei I		<i>T</i> <i>E</i>		<i>T</i> <i>E</i>	
<i>T</i>	<i>E</i>				
255,9	-606	179,8	-2959	97,8	-4782
246,0	943,6	169,9	3215	80,6	5068
216,7	1895,3	158,6	3501	79,6	5086
216,4	1906	142,8	3857	73,0	5175
200	2389	126,9	4224	36	5574
188,9	2704	122,9	4311	20,4	5651
		106,1	4637		

Konstantan IIa, unausgeglüht

Konst. IIa/Pb I		Konst. IIa/Ag I	
<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>
194,7	-2497		-2704
80,6	4986		5420
20,4	5600		6140

Konstantan IIb, ausgeglüht

Konst. IIb/Pb I		Konst. IIb/Ag I	
<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>
194,7	-2474		-2681
80,5	4966		5400
20,4	5560		6100

Culmitz.

<i>T</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
	(ungegl.)	(ausgegl.)
194,7	+204	+160
80,5	476	401
20,4	596	472

Nickelin.

<i>T</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
	(ungegl.)	(ausgegl.)
194,7	-1256	-1259
80,5	2406	2416
20,4	2650	2600

Manganin.

<i>T</i>	<i>E</i>	<i>E</i>
	(ungegl.)	(ausgegl.)
194,7	+301	-127
80,5	+680	-342
20,4	+833	-330

Neusilber.

<i>T</i>	<i>E</i>
194,6	-831
102,2	1503
86,0	1587
20,4	1796

Phosphorbronze.

<i>T</i>	<i>E</i>
194,6	+22
102,3	38
84,3	42
20,4	69

Messing.

<i>T</i>	<i>E</i>
194,6	-86
102,4	214
84,3	235
20,4	314

Resistin.

<i>T</i>	<i>E</i>
194,6	+331
102,3	652
84,3	713
20,4	895

Kruppin.

<i>T</i>	<i>E</i>
194,6	-280
102,3	992
84,3	1129
20,4	920

Superior.

<i>T</i>	<i>E</i>
194,6	-394
102,3	976
84,3	1064
20,4	1300

Chronin.

<i>T</i>	<i>E</i>
194,6	+1277
102,3	2435
84,3	2612
20,4	3025

Le Chateliersches Element.

Platin/Platin-Rhodium.

Es war geeicht für		Bestimmt wurden außerdem noch	
<i>T</i>	<i>E</i>	<i>T</i>	<i>E</i>
1873	+17088	373	+638
1773	15758	293	108
1673	14448	273	0
1573	13178	216,6	-256
1473	11948	190,5	326
1373	10738	165,2	392
1273	9568	143,3	413
1173	8428	124,6	412
1073	7328	111,1	399
973	6258	95,2	366
873	5218	78,5	-323
773	4208	20,4	-145
673	3238		
573	2298		

Die Differentialquotienten (dE/dT) der beobachteten elektromotorischen Kräfte (E) wurden folgendermaßen gefunden: Die E -Werte wurden als Funktionen von T graphisch aufgetragen, aus den so gewonnenen Kurven wurden dann die Differenzen ΔE von je 20° abgelesen (bei starker Änderung natürlich kleinere Intervalle) und $\Delta E/\Delta T$ als Differentialquotient für die Mitteltemperatur betrachtet. Außerdem wurden auch aus den direkt beobachteten Werten die Differenzquotienten gebildet. Die dE/dT -Werte finden sich als Funktionen der Temperatur aufgetragen. Taf. I enthält die Elemente mit großer, Taf. II die mit geringerer elektromotorischer Kraft, bezogen auf Blei. Taf. IIIa ergibt die dE/dT der Gold- und Silbersorten gegen reines ungeglühtes Silber, Taf. IIIb das dE/dT des Le Chatelierschen Elementes.

Mehrere Sorten verschiedener Herkunft desselben Metalles weichen mitunter in ihren elektromotorischen Kräften sehr voneinander ab, namentlich die Platinelemente, ihre E - und besonders ihre dE/dT -Kurven zeigen aber zum größten Teile dasselbe charakteristische Aussehen. Häufig liegt der eigentliche Unterschied nur darin, daß ihre Inversionspunkte ($dE/dT = 0$) voneinander verschoben liegen, was dann das gleiche für die E -Kurven zur Folge hat. Das Ausglühen hat den Erfolg, daß es das Metall scheinbar reiner macht, wie es auch die Unter-

suchungen des Hrn. Schimank¹⁾ über Widerstände ergeben haben. Daß unter Umständen das Ausglühen eine verhältnismäßig bedeutende Wirkung haben kann, zeigen die dE/dT -Kurven der Rein-Gold-Sorten, deren ausgeglühte bei 20° abs. den anderthalbfachen Betrag des dE/dT der unausgeglühten aufweist.

Die thermoelektrische Spannungsreihe, welche meine Messungen ergeben, wäre für 100° abs.:

+ Eisen, rein	Cadmium
Stahl	Zink III
Klavierdraht	Zink II
Chronin	Phosphorbronze
Platin I	Blei II
Resistin	Blei I
Manganin	Zinn
Culmitz	Messing
Kupfer	Kobalt
Rein Silber	Kruppin
Fein Gold	Neusilber
Fein Silber	Superior
Rein Gold, ungeglüht	Nickelin
Rein Gold, ausgeglüht	Nickel I
Platin II	Nickel II
Aluminium	— Konstantan
Zink I	

Jedoch ändert sich diese Spannungsreihe mit der Temperatur.

Der Nernstsche Wärmesatz verlangt, daß in der Nähe des absoluten Nullpunktes in kondensierten, d. h. nur aus reinen festen und flüssigen Körpern zusammengesetzten Systemen alle Vorgänge ohne Entropieänderungen vor sich gehen²⁾; also

$$\lim_{T=0} (S_2 - S_1) = 0.$$

Denken wir einen kleinen umkehrbaren Vorgang, bei welchem die kleine Elektrizitätsmenge von Metall A nach Metall



1) Veröffentlichung erscheint demnächst.

2) W. Nernst, Theoretische Chemie p. 699; in dieser Fassung Politzer, Nernstsche Wärmetheorien.

B fließt. (Von der irreversiblen Jouleschen Wärme, die notwendig bei Elektrizitätsleitungen entsteht, können wir wegen der Kleinheit von de absehen.) Wenn dQ die kleine Wärmemenge bedeutet, die bei diesem Vorgange von außen her zu- oder abströmt, so ist $dQ = \pi de$ (worin π die Peltierwärme bezeichnet). Es ist dann die Änderung der Entropie in dem System A/B :

$$\Delta S = \frac{\pi de}{T}.$$

In der Nähe des absoluten Nullpunktes muß nach dem Nernst'schen Wärmesatz

$$\Delta S = S_2 - S_1 = 0,$$

also

$$\lim_{T=0} \frac{\pi de}{T},$$

oder, da de wohl klein, aber nicht gleich Null,

$$\lim_{T=0} \frac{\pi}{T} = 0.$$

Aus den beiden ersten Wärmesätzen folgt für die Thermoelektrizität

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T},$$

also mithin

$$\lim_{T=0} \frac{dE}{dT} = 0.$$

Betrachten wir die auf den Tafeln befindlichen Kurven, besonders die von I, so erkennen wir bei den meisten Metallen, eine deutliche Tendenz des dE/dT , mit sinkender Temperatur kleiner zu werden, zwanglos können wir die meisten Kurven so verlängern, daß sie beim absoluten Nullpunkt die Temperaturachse tangieren, daß also für sie gilt

$$\lim_{T=0} \frac{dE}{dT} = 0,$$

ganz so wie es der Nernst'sche Wärmesatz verlangt. Bei einigen Metallen findet zwar in den tiefen Gebieten noch ein Durchgang des dE/dT durch Null, also ein Vorzeichenwechsel, statt und ein kleiner Anstieg auf der entgegengesetzten Seite.

1) Thomsonsche Gleichung; vgl. Chwolson IV. p. 139.

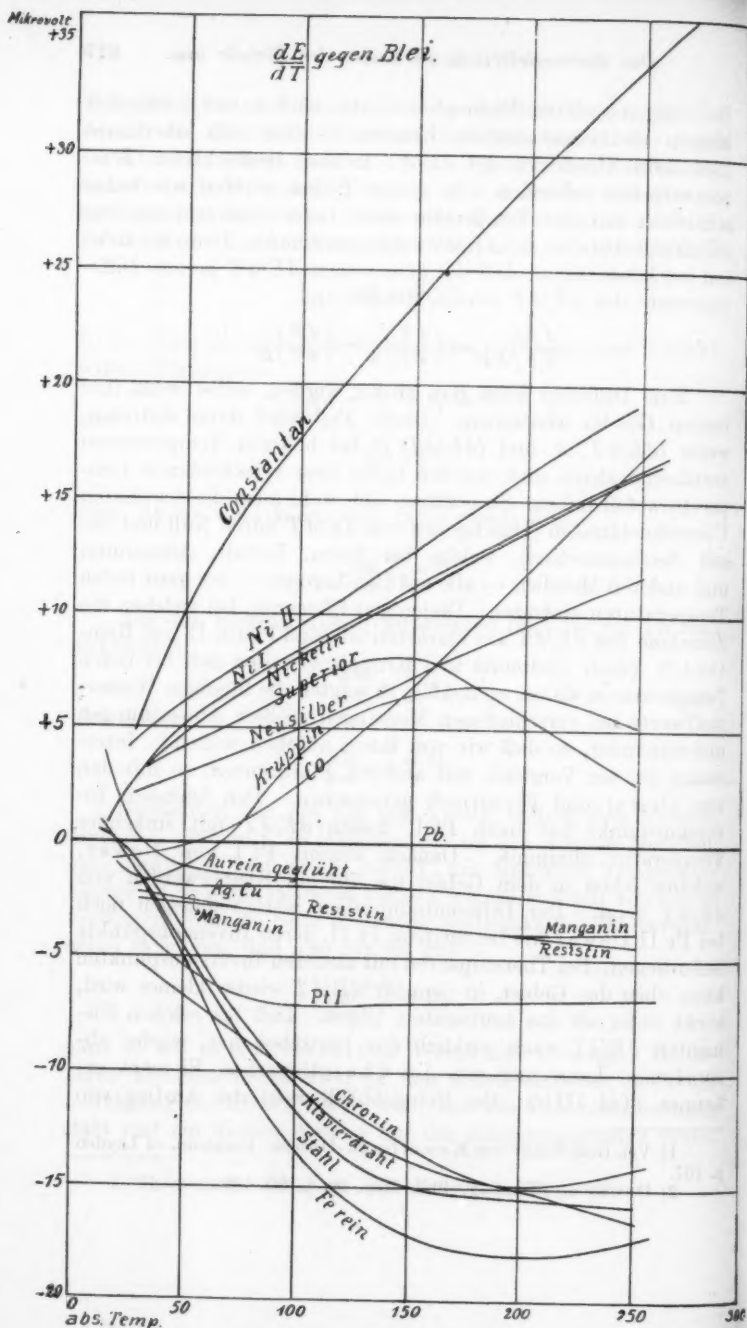
Bei einigen anderen Elementen — das sind immer solche mit kleinen elektromotorischen Kräften — läßt sich überhaupt noch kein Abnehmen des dE/dT in dem beobachteten Temperaturgebiet erkennen. In diesen Fällen müßten wir wahrscheinlich mit der Temperatur noch tiefer kommen, um das endgültige Abfallen des dE/dT zeigen zu können. Denn wir müssen berücksichtigen, daß die gemessenen dE/dT ja nur Differenzwerte des dE/dT zweier Metalle sind

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_{AB} = \left(\frac{dE}{dT}\right)_A - \left(\frac{dE}{dT}\right)_B.$$

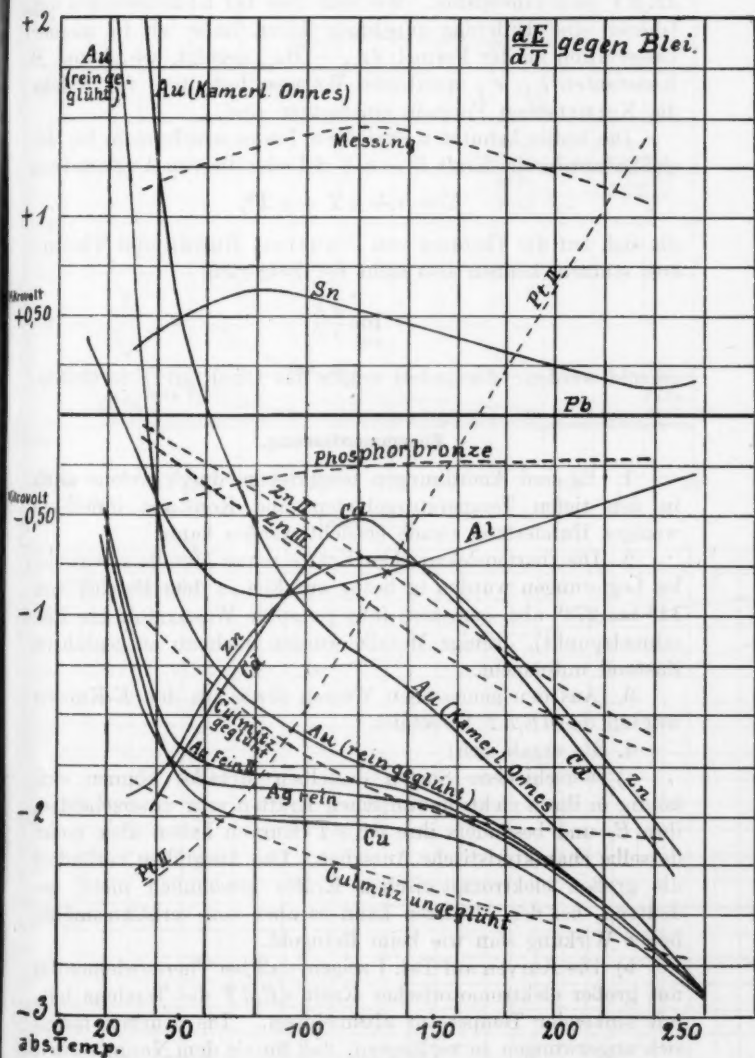
Eine Differenz kann nun größer werden, selbst wenn ihre beiden Glieder abnehmen. Dieser Fall wird dann eintreten, wenn $(dE/dT)_A$ und $(dE/dT)_B$ bei höheren Temperaturen annähernd gleich sind, bei den tiefen aber verschiedenen Temperaturabfall haben. So erklären sich wohl auch die erwähnten Überschneidungen (Durchgehen von dE/dT durch Null und damit Zeichenwechsel), welche bei Eisen, Kobalt, Aluminium und anderen Metallen — alle auf Blei bezogen — bei ganz tiefen Temperaturen eintreten. Diejenigen Elemente, bei welchen die Zunahme des dE/dT am stärksten ist, sind Platin II und Reingold.¹⁾ (Zinn, Cadmium und Kruppin erweisen sich bei tiefen Temperaturen als unregelmäßig, so zeigten die flüssigen Wasserstoffwerte bei verschiedenen Messungen größere Abweichungen untereinander, so daß wir von ihnen absehen wollen.) Interessant ist der Vergleich mit anderen Platinsorten, so mit den von Dewar und Fleming²⁾ gemessenen. Den höchsten Inversionspunkt hat mein Pt I, dessen dE/dT mit sinkender Temperatur abnimmt. Danach kommt Pt I von Dewar, welches schon in dem Gebiet um 70° ein Kleinerwerden von dE/dT zeigt. Der Differentialquotient wächst dagegen noch bei Pt II Dewar wie bei meinem Pt II, deren Inversionspunkte tiefer liegen. Bei Thermopaaren mit niederen Inversionspunkten kann eben das Gebiet, in dem ihr dE/dT wieder kleiner wird, leicht tiefer als das beobachtete liegen. Daß bei solchen Elementen dE/dT auch wirklich das Bestreben hat, wieder abzunehmen, kann man am Le Chatelierschen Element erkennen (Taf. III b). Bei Reingold/Silber ist der Anstieg von

1) Vgl. Gold/Silber von Kamerlingh-Onnes. Commun. of Leyden p. 107.

2) Dewar u. Fleming, Phil. Mag. 40, p. 95. 1895.



Tafel I.



Tafel II.

dE/dT noch erheblicher. Wie sehr aber bei Kleinerwerden der Glieder eine Differenz zunehmen kann, habe ich in meiner Dissertation an der Formel $Ac_{v1} - Bc_{v2}$ gezeigt, wo A und B Konstanten c_{v1} , c_{v2} spezifische Wärmen bedeuten, für welche die Nernstschen Formeln einzusetzen sind.

Die bisher benutzten expliziten Temperaturformeln für die elektromotorische Kraft $E = a + \beta T$ oder die von Avenarius:

$$E = a + \beta T + \gamma T^2,$$

die sich auf die Theorien von Clausius, Budde und Thomson stützen, können also nicht der Folgerung

$$\lim_{T=0} \frac{dE}{dT}$$

gerecht werden. Zumindest müßte das Glied mit T fortfallen.

Zusammenfassung.

1. Es sind Anordnungen beschrieben, durch welche auch in den tiefen Temperaturgebieten eine Konstanz innerhalb weniger Hundertstel Grade erreicht werden kann.

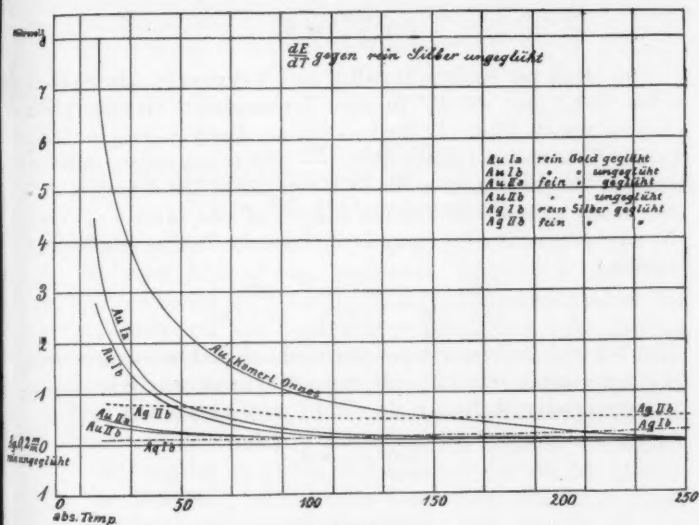
2. Die thermoelektrischen Kräfte reiner Metalle sowie vieler Legierungen wurden in bezug auf Blei in dem Bereich von 14° bis 273° abs. gemessen (abgepumpter Wasserstoff bis Eisschmelzpunkt). Einige Metalle wurden auch im ausgeglühten Zustand untersucht.

3. Aus den gemessenen Werten sowie aus den E -Kurven wurden die dE/dT berechnet.

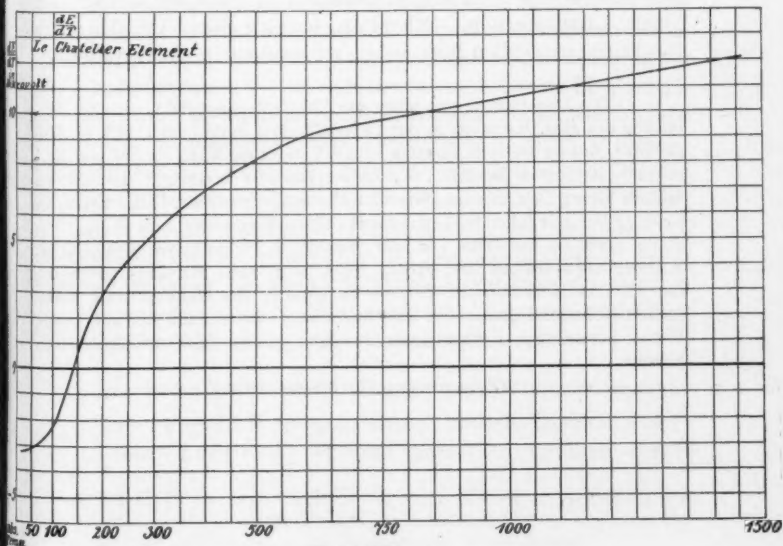
4. Es ergab sich:

a) Verschiedene Sorten desselben Metalles können sich häufig in ihren elektromotorischen Kräften sehr unterscheiden, ihre E - und besonders ihre dE/dT -Kurven haben aber meist dasselbe charakteristische Aussehen. Das Ausglühen verändert die großen elektromotorischen Kräfte gewöhnlich nicht bedeutend, bei den kleineren kann es aber von verhältnismäßig hoher Wirkung sein wie beim Reingold.

b) Die Kurven auf Taf. I zeigen, daß bei Thermoelementen mit großer elektromotorischer Kraft dE/dT die Tendenz hat, mit sinkender Temperatur abzunehmen. Die Kurven lassen sich ungezwungen so verlängern, daß für sie dem Nernstschen Wärmesatz entsprechend gilt:



Tafel IIIa.



Tafel IIIb.

$$\lim_{T=0} \left(\frac{dE}{dT} \right) = 0.$$

c) Daß bei einigen Metallen mit kleinerer elektromotorischer Kraft das dE/dT in dem beobachteten Gebiete noch nicht abnimmt (Taf. II), liegt — wie am Beispiel $A_{c_{v1}} - B_{c_{v2}}$ in der Dissertation gezeigt wurde — vermutlich daran, daß bei solchen Thermoelementen die Differenz $(dE/dT)AB$ noch wachsen kann, während die Glieder $(dE/dT)A$ und $(dE/dT)B$ dem Nernstschen Satze folgen und mit sinkender Temperatur kleiner werden

$$\left[\left(\frac{dE}{dT} \right)_{AB} = \left(\frac{dE}{dT} \right)_A - \left(\frac{dE}{dT} \right)_B \right].$$

Erst bei noch tieferer Temperatur wird sich wahrscheinlich auch das gemessene $(dE/dT)AB$ dem Nernstschen Wärmesatz entsprechend verhalten, d. h. dE/dT wird abfallen zu

$$\lim_{T=0} \frac{dE}{dT} = 0.^1)$$

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn Professor Dr. Nernst für das Interesse an meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenfalls bin ich Hrn. Dr. Eucken für seine wertvollen Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ Die Dissertation war schon der Fakultät eingereicht, als eine Mitteilung des Hrn. Keesom in der Physikalischen Zeitschrift (1913. p. 670) erschien, welche die oben ausgesprochene Vermutung sogar für das von Kamerlingh-Onnes benutzte Gold/Silber-Element bestätigt. Bei diesem nimmt bis zu den tiefsten Wasserstofftemperaturen der Differentialquotient dE/dT mit fallender Temperatur außerordentlich zu, in weit höherem Maße noch als bei dem von mir benutzten Thermopaare Gold/Silber. Kamerlingh-Onnes und Holst haben nun nach Keesom gefunden, daß die Thermokraft zwar bis zum Siedepunkt des Heliums noch einen großen Differentialquotienten hat, daß dieser aber schnell bis auf kleine Werte heruntergeht, wenn man zu den tiefsten Heliumtemperaturen kommt.

(Eingegangen 17. Oktober 1913.)

**5. Zur Theorie
der Strahlenabsorption in der Atmosphäre;
von M. Milankovitch.**

In einer Abhandlung, welche im Jahre 1907 im *Philosophical Magazine* erschien¹⁾, hat Poynting den Einfluß der Atmosphären auf die Oberflächentemperaturen der Planeten einer mathematischen Schätzung unterzogen, indem er dabei von der Untersuchung der Strahlungsvorgänge im folgenden, ideellen Modelle ausging: Der ebenen Oberfläche des bestrahlten Körpers sei eine selektiv absorbierende Schicht vorgelagert deren Mächtigkeit so gering ist, daß man die aus der Absorption der Strahlung resultierende Temperatur innerhalb dieser Schicht als konstant annehmen kann.

Ich habe bei der Untersuchung derselben Frage, zuerst ohne Kenntnis der Arbeit Poyntings, denselben Weg betreten, nachher aber gesehen, daß seine Untersuchungen in einer Richtung hin nicht unbedeutend erweitert werden können, indem die Strahlungsvorgänge auch in einem allgemeiner konzipierten ideellen Modelle einer exakten mathematischen Behandlung zugänglich sind.

Ich ließ die Annahme, daß die vorgelagerte Schicht eine geringe Dicke habe, gänzlich fallen und setzte auch voraus, daß sich die physikalischen Eigenschaften des vorgelagerten Mediums in der zur Oberfläche des bestrahlten Körpers senkrechten Richtung von Punkt zu Punkt stetig ändern. Der von mir untersuchte ideelle Fall entspricht demnach mehr der Wirklichkeit und ich will ihn hier mitteilen.

Die allgemeine Differentialgleichung des Strahlungsvorganges.

Einer unendlich ausgebreiteten ebenen Oberfläche CC' eines festen Körpers K_0 sei eine ebenfalls unendlich ausge-

1) J. H. Poynting, On Prof. Lowells Method for Evaluating the Surface-Temperatures of the Planets; with an Attempt to Represent the Effect of Day and Night on the Temperature of the Earth.

breitete Schicht $CC' B'B$ eines absorbierenden Mediums vorgelagert. Die Mächtigkeit dieser Schicht — welche unter Umständen auch unendlich sein kann — sei h . Die Dichte, Absorptionsvermögen und auch die sonstigen physikalischen Eigenschaften des Mediums sollen sich innerhalb der Schicht derart kontinuierlich ändern, daß sie nur Funktionen der Entfernung x der in Betracht gezogenen Stelle des Mediums von der Ebene CC' sind. Wir denken uns also, daß die vorgelagerte absorbierende Schicht aus unendlich dünnen, zu CC' parallelen Teilschichten bestehe und innerhalb jeder dieser Schichten das Medium homogen sei.

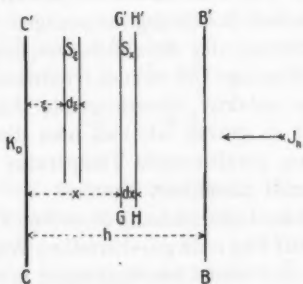


Fig. 1.

Die äußere Begrenzungsfläche $B B'$ des absorbierenden Mediums sei von einer konstanten Strahlung J_h (pro Zeit- und Flächeneinheit) getroffen. Diese Strahlung durchdringe, geschwächt durch die Absorption in derselben, die Schicht $CC' B'B$ und gelange zur Oberfläche CC' des Körpers K_0 , wo ein Teil der Strahlung absorbiert und der andere zurückreflektiert wird, um den Rückweg durch die absorbierende Schicht zu nehmen.

Wir wollen nun die Strahlungsvorgänge in der absorbierenden Schicht und an der Oberfläche des Körpers K_0 in dem Falle untersuchen, in welchem sich der stationäre Temperaturzustand bereits eingestellt hat. Dabei werden wir auf die Wärmeleitung von der Oberfläche des Körpers K_0 gegen sein Inneres (oder umgekehrt) vorläufig keine Rücksicht nehmen, d. h. wir setzen voraus, daß der Körper K_0 in seinem Inneren dieselbe Temperatur aufweise wie auf seiner Oberfläche oder

— wenn dies nicht der Fall sein sollte — daß sein Temperaturleitungsvermögen verschwindend klein sei. Der Wärmeaustausch zwischen dem Körper K_0 und der absorbierenden Schicht und zwischen den einzelnen Teilschichten des absorbierenden Mediums erfolge durch Strahlung.

Die Intensität der in das absorbierende Medium eingedrungenen Strahlung an der Stelle x sei mit $J(x)$ bezeichnet und es ist, wenn wir die Intensität der Strahlung von der Wellenlänge λ an der Stelle x mit $i(x, \lambda)$ bezeichnen,

$$J(x) = \int_{\lambda'_x}^{\lambda''_x} i(x, \lambda) d\lambda,$$

wo λ'_x und λ''_x die Grenzen des Wellenlängenintervalles der Strahlung $J(x)$ bedeuten.

Das Absorptionsvermögen der unendlich dünnen Elementarschicht $GG'HH'$ — welche wir der Kürze halber die Elementarschicht S_x nennen wollen — für die Strahlung der Wellenlänge λ sei $\alpha(x, \lambda) d\lambda$. Von der Strahlung $J(x)$ wird demnach von der Elementarschicht S_x der Betrag

$$dx \int_{\lambda'_x}^{\lambda''_x} \alpha(x, \lambda) i(x, \lambda) d\lambda$$

absorbiert. Wir führen nun ein mittleres Absorptionsvermögen $a_1(x)$, definiert durch die Gleichung:

$$a_1(x) J(x) = \int_{\lambda'_x}^{\lambda''_x} \alpha(x, \lambda) i(x, \lambda) d\lambda$$

ein, und setzen voraus, daß $a_1(x)$ eine bekannte, aus den Eigenschaften des absorbierenden Mediums und der Strahlung J_h ableitbare, kontinuierliche Funktion von x sei.

Beim Auffallen der Strahlung $J(0)$ auf die Ebene CC' soll der Teil $A_1 J(0)$ absorbiert und der Teil $R_1 J(0)$ reflektiert werden und es soll

$$(1) \quad A_1 + R_1 = 1$$

sein, d. h. der Körper K_0 als strahlungsundurchlässig angenommen werden.

Die reflektierte Strahlung $R_1 J(0)$ wird ihren Rückweg durch das absorbierende Medium in veränderter Struktur antreten, da die Oberfläche CC' Strahlen verschiedener Wellenlänge verschieden reflektiert, wir nehmen jedoch der Einfachheit halber an, daß das Absorptionsvermögen der Elementarschicht S_x auch für die an der Ebene CC' reflektierte Strahlung gleich $a_1(x) dx$ ist. Es unterliegt im übrigen keiner Schwierigkeit, für die reflektierte Strahlung ein anderes Absorptionsvermögen einzuführen.

Die beiden bisher erwähnten Strahlungen (die einfallende und die reflektierte Strahlung J) nennen wir die lichten Strahlungen. Außer diesen Strahlungen kommen in dem von uns betrachteten Modelle noch folgende Strahlungen vor: der Körper K_0 emittiert eine Strahlung E_0 , und auch jede beliebige Elementarschicht S_x des absorbierenden Mediums emittiert durch ihre beiden Begrenzungsflächen je eine Strahlung, welche wir mit $\varepsilon(x) dx$ bezeichnen wollen. Die beiden Arten von Strahlungen wollen wir die dunklen Strahlungen nennen und annehmen, daß das Absorptionsvermögen der Elementarschicht S_x für diese dunklen Strahlungen $a_2(x) dx$ sei.

Das Absorptions- und das Reflexionsvermögen der Oberfläche CC' für die dunklen Strahlungen seien mit A_2 bzw. R_2 bezeichnet und es ist somit:

$$(2) \quad A_2 + R_2 = 1.$$

Im stationären Temperaturzustand wird sich sowohl an der Oberfläche des Körpers K_0 als auch in jeder Elementarschicht des absorbierenden Mediums jene Temperatur einstellen, bei welcher das Emissionsvermögen E bzw. $\varepsilon(x) dx$ gleich der aufgenommenen Wärmemenge ist, und die mathematische Formulierung dieser Bedingungen liefert uns die Grundgleichungen für den Strahlungs- und Temperaturzustand in der absorbierenden Schicht und an der Oberfläche des Körpers K_0 . Um zu diesen Gleichungen zu gelangen, untersuchen wir nun näher den Mechanismus des ganzen Strahlungsvorganges.

Wir haben die Intensität der einfallenden Strahlung (die wir in Wärmeeinheiten messen wollen) an der Stelle x mit $J(x)$ bezeichnet und angenommen, daß von der Elementarschicht

S_x , deren Dicke wir gleich dx setzen, der Betrag $a_1(x) dx$ absorbiert wird. Dann besteht die Differentialgleichung:

$$dJ(x) = a_1(x) J(x) dx,$$

weil mit wachsendem x auch die Intensität $J(x)$ zunimmt. Die Integration dieser Gleichung liefert uns — wenn wir den Umstand, daß für $x = h$, $J(x) = J_h$ ist, berücksichtigen — die Beziehung:

$$(3) \quad J(x) = J_h e^{-\int_x^h a_1(x) dx}.$$

Die auf die Oberfläche CC' des Körpers K_0 auffallende Strahlung $J(0)$ ist somit:

$$(4) \quad J(0) = J_h e^{-\int_0^h a_1(x) dx},$$

von welcher der Betrag $A_1 J(0)$ absorbiert und der Betrag

$$(5) \quad J'(0) = R_1 J(0) = R_1 J_h e^{-\int_0^h a_1(x) dx}$$

zurückreflektiert wird. Die Intensität dieser reflektierten Strahlung an der Stelle x bezeichnen wir mit $J'(x)$; von derselben wird der Betrag $a_1(x) J'(x) dx$ von der Elementarschicht S_x absorbiert, so daß die Beziehung

$$dJ'(x) = -a_1(x) J'(x) dx$$

besteht; das Zeichen minus rührt davon, daß mit wachsendem x die Intensität $J'(x)$ der Strahlung abnimmt. Die Integration der obigen Gleichung liefert:

$$J'(x) = J'(0) e^{-\int_0^x a_1(x) dx},$$

weil für $x = 0$, $J'(x) = J'(0)$ ist. Berücksichtigen wir die Gleichung (5), so erhalten wir

$$(6) \quad J'(x) = R_1 J_h e^{-\int_0^h a_1(x) dx - \int_0^x a_1(x) dx}.$$

Außer der Strahlung $J(0)$ gelangen zur Oberfläche CC' des Körpers K_0 die von den einzelnen Elementarschichten emittierten dunklen Strahlungen $\varepsilon(x) dx$. Dieselben werden auf ihrem Wege nach CC' auch von den dazwischen liegenden Schichten

geschwächt. Bezeichnen wir die Intensität der von der Schicht S_x emittierten Strahlung $\varepsilon(x) dx$ an der Stelle $x = \xi$ mit $\varepsilon_1(x, \xi) \cdot dx$, so wird von dieser Strahlung von der an der Stelle $x = \xi$ befindlichen, $d\xi$ dicken Elementarschicht S_ξ der Betrag $a_2(\xi) \varepsilon_1(x, \xi) dx d\xi$ absorbiert, welcher gleich $d\varepsilon_1(x, \xi) dx$ ist. Es besteht somit die Beziehung

$$d\varepsilon_1(x, \xi) = a_2(\xi) \varepsilon_1(x, \xi) d\xi,$$

weil mit wachsendem ξ die Intensität $\varepsilon_1(x, \xi)$ der von S_x emittierten Strahlung zunimmt, solange die Ungleichheit

$$0 < \xi < x$$

befriedigt ist. Integrieren wir die obige Gleichung zwischen den Grenzen ξ und x wobei ξ als variabel zu betrachten ist, so erhalten wir die Gleichung:

$$(7) \quad \varepsilon_1(x, \xi) = \varepsilon(x) e^{-\int_{\xi}^x a_2(\xi) d\xi}.$$

An die Oberfläche CC' des Körpers K_0 gelangt von der von der Elementarschicht S_x emittierten Strahlung $\varepsilon(x) dx$ der Betrag

$$(7a) \quad \varepsilon_1(x, 0) = \varepsilon(x) e^{-\int_0^x a_2(\xi) d\xi} dx$$

und von der, von der Totalschicht $CC' B' B$ emittierten, Strahlung der Betrag:

$$(8) \quad \int_0^h \varepsilon_1(x, 0) dx = \int_0^h \varepsilon(x) e^{-\int_0^x a_2(\xi) d\xi} dx,$$

wovon der Teil

$$A_2 \int_0^h \varepsilon_1(x, 0) dx$$

absorbiert und der Teil

$$R_2 \int_0^h \varepsilon_1(x, 0) dx$$

zurückreflektiert wird. Die Oberfläche CC' absorbiert demnach im ganzen die Wärmemenge

$$A_1 J(0) + A_2 \int_0^h \varepsilon_1(x, 0) dx$$

und emittiert eine Wärmemenge, die wir mit E_0 bezeichnet haben. Im stationären Temperaturzustand müssen diese beiden Wärmemengen einander gleich sein und es ist somit:

$$(9) \quad E_0 = A_1 J_h e^{-\int_0^h a_1(x) dx} + A_2 \int_0^h \varepsilon(x) e^{-\int_0^x a_1(\xi) d\xi} dx.$$

Die Funktion $\varepsilon(x)$ erhalten wir aus der Bedingung, daß die von jeder beliebigen Elementarschicht S_x absorbierten und emittierten Wärmemengen einander gleich sein sollen. Zur Aufstellung dieser Bedingung bestimmen wir zuerst die von der Schicht S_x absorbierten Wärmemengen.

Von der einfallenden lichten Strahlung absorbiert die Schicht S_x den Betrag $a_1(x)J(x)dx$ und von der reflektierten lichten Strahlung den Betrag $a_1(x)J'(x)dx$. Was die dunklen Strahlungen anbelangt, so ist folgendes zu berücksichtigen:

Die von dem Körper K_0 emittierte dunkle Strahlung E_0 wird durch die Absorption der dazwischen liegenden Elementarschichten geschwächt und zur Schicht S_x gelangt ein Betrag, den wir mit $E(x)$ bezeichnen wollen und von welchem der Teil $a_2(x)E(x)dx$ in der Schicht S_x verbleibt. Nun muß dieser Teil gleich dem negativen Differential der Strahlung $E(x)$ sein, weil mit wachsendem x die Intensität der Strahlung $E(x)$ abnimmt. Es ist also:

$$dE(x) = -a_2(x)E(x)dx,$$

woraus durch Integration die Gleichung

$$(10) \quad E(x) = E_0 e^{-\int_0^x a_2(\xi) d\xi}$$

folgt.

Von der an der Oberfläche CC' reflektierten dunklen Strahlung

$$(11) \quad E_r = R_2 \int_0^h \varepsilon_1(x, 0) dx$$

gelangt zur Elementarschicht S_x ein Betrag, den wir mit $E_r(x)$ bezeichnen wollen und von welchem der Teil $a_2(x) E_r(x) dx$ in der Schicht S_x verbleibt. Nun muß dieser Teil gleich dem negativen Differential der Strahlung $E_r(x)$ sein, weil mit wachsendem x die Intensität der Strahlung $E_r(x)$ abnimmt. Man hat also

$$dE_r(x) = -a_2(x) E_r(x) dx,$$

woraus durch Integration die Gleichung

$$E_r(x) = E_r e^{-\int_0^x a_2(x) dx}$$

oder mit Rücksicht auf (11) und (7a) die Gleichung

$$(12) \quad E_r(x) = R_2 e^{-\int_0^x a_2(x) dx} \int_0^h \varepsilon(x) e^{-\int_0^x a_2(x) dx} dx$$

folgt.

Es ist noch die gegenseitige Zustrahlung der einzelnen Elementarschichten in Betracht zu ziehen. Der links von der Elementarschicht S_x befindliche, also sich über das Intervall 0 bis x erstreckende Teil $CC'G'G$ des absorbierenden Mediums entsende gegen die Elementarschicht S_x eine dunkle Strahlung, deren Intensität an der Stelle x wir vorläufig mit $l(x)$ bezeichnen und welche wir später bestimmen wollen. Der rechts von der Elementarschicht S_x sich über das Intervall x bis h erstreckende Teil $HH'B'B$ des absorbierenden Mediums entsende gegen die Elementarschicht S_x eine dunkle Strahlung, deren Intensität an der Stelle x wir vorläufig mit $r(x)$ bezeichnen wollen. Von diesen beiden letzteren dunklen Strahlungen absorbiert die Schicht S_x den Betrag $a_2(x) l(x) dx + a_2(x) r(x) dx$.

Die Elementarschicht S_x absorbiert somit die Wärmemenge $a_1(x) J(x) dx + a_1(x) J'(x) dx + a_2(x) E(x) dx + a_2(x) E_r(x) dx + a_2(x) l(x) dx + a_2(x) r(x) dx$, während sie durch jede ihrer beiden Begrenzungsflächen die Wärmemenge $\varepsilon(x) dx$, also im ganzen die Wärmemenge $2\varepsilon(x) dx$ emittiert. Die Gleichsetzung der absorbierten und der emittierten Wärmemengen ergibt die Gleichung

$$2\varepsilon(x) = a_1(x) J(x) + a_1(x) J'(x) + a_2(x) E(x) + a_2(x) E_r(x) + a_2(x) l(x) + a_2(x) r(x)$$

oder mit Rücksicht auf die Gleichungen (3), (6), (10) und (12) die Gleichung:

$$(13) \quad \left\{ \begin{aligned} 2\varepsilon(x) &= J_h a_1(x) e^{\int_0^x a_1(x) dx} + R_1 J_h a_1(x) e^{-\int_0^h a_1(x) dx - \int_0^x a_1(x) dx} \\ &+ E_0 a_2(x) e^{-\int_0^x a_2(x) dx} \\ &+ R_2 a_2(x) e^{-\int_0^x a_2(x) dx} \int_0^h \varepsilon(x) e^{-\int_0^x a_2(x) dx} dx \\ &+ a_2(x) l(x) + a_2(x) r(x). \end{aligned} \right.$$

Um die Größe $l(x)$ zu bestimmen, beachte man, daß eine links von S_x in der Entfernung ξ (wobei $0 < \xi < x$) von CC' befindliche Elementarschicht S_ξ gegen S_x die Wärmemenge $\varepsilon(\xi) d\xi$ emittiert, welche auf dem Wege $x - \xi$ nach dem Gesetz

$$d\varepsilon(\xi) = -a_2(\xi) \varepsilon(\xi) d\xi$$

geschwächt wird, so daß zur Ebene GG' von der aus S_ξ emittierten Wärmemenge ein Betrag

$$(14) \quad \varepsilon_2(\xi, x) d\xi = \varepsilon(\xi) e^{-\int_\xi^x a_2(\xi) d\xi} d\xi$$

gelangt. Alle links von S_x befindlichen Elementarschichten entsenden demnach durch die Ebene GG' den Betrag:

$$(15) \quad l(x) = \int_0^x \varepsilon_2(\xi, x) d\xi = \int_0^x \varepsilon(\xi) e^{-\int_\xi^x a_2(\xi) d\xi} d\xi.$$

Die Größe $r(x)$ wird durch ähnliche Überlegungen bestimmt: Eine rechts von S_x in der Entfernung ξ (wobei $x < \xi < h$) von CC' befindliche Elementarschicht von der Dicke $d\xi$ emittiert gegen S_x die Wärmemenge $\varepsilon(\xi) d\xi$, welche auf dem Wege $\xi - x$ nach dem Gesetz

$$d\varepsilon(\xi) = a_2(\xi) \varepsilon(\xi) d\xi$$

geschwächt wird, weil jetzt mit wachsendem ξ die Intensität $\varepsilon(\xi)$ zunimmt. Durch Integration der obigen Differentialgleichung zwischen den Grenzen ξ und x finden wir, daß zur Ebene HH' der Betrag

$$(16) \quad \varepsilon_3(\xi, x) d\xi = \varepsilon(\xi) e^{\int_{\xi}^x a_3(\xi) d\xi} d\xi$$

gelangt. Alle rechts von S_x befindlichen Elementarschichten entsenden demnach durch die Ebene HH' den Betrag

$$(17) \quad r(x) = \int_x^h \varepsilon_3(\xi, x) d\xi = - \int_h^x \varepsilon(\xi) e^{\int_{\xi}^x a_3(\xi) d\xi} d\xi.$$

Um uns von den Integralzeichen, welche durch die obigen Ausdrücke für $l(x)$ und $r(x)$ in die Gleichung (13) eingeführt erscheinen, zu befreien, geben wir dieser Gleichung die Form

$$\begin{aligned} e^{\int_0^x a_2(x) dx} \left\{ \frac{2}{a_2(x)} \varepsilon(x) - J_h \frac{a_1(x)}{a_2(x)} e^{\int_h^x a_1(x) dx} \right. \\ \left. - R_1 J_h \frac{a_1(x)}{a_2(x)} e^{-\int_0^h a_1(x) dx - \int_0^x a_1(x) dx} - l(x) - r(x) \right\} \\ - E_0 - R_2 \int_0^h \varepsilon(x) e^{-\int_0^x a_2(x) dx} dx = 0 \end{aligned}$$

und setzen, der kürzeren Schreibweise halber:

$$(18) \quad J_h \frac{a_1(x)}{a_2(x)} e^{\int_h^x a_1(x) dx} + R_1 J_h \frac{a_1(x)}{a_2(x)} e^{-\int_0^h a_1(x) dx - \int_0^x a_1(x) dx} = f_1(x),$$

so daß wir die Gleichung

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} e^{\int_0^x a_2(x) dx} \left\{ \frac{2}{a_2(x)} \varepsilon(x) - f_1(x) - l(x) - r(x) \right\} - E_0 \\ - R_2 \int_0^h \varepsilon(x) e^{-\int_0^x a_2(x) dx} dx = 0 \end{aligned} \right.$$

erhalten, welche wir nun nach x differenzieren. Wir erhalten demnach, wenn wir die Ableitungen der Funktionen $f_1(x)$, $a_2(x)$, $l(x)$ und $r(x)$ bzw. mit $f_1'(x)$, $a_2'(x)$, $l'(x)$ und $r'(x)$ bezeichnen die Gleichung

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{2}{a_2(x)} \frac{d\varepsilon(x)}{dx} - \frac{2a_2'(x)}{a_2^2(x)} \varepsilon(x) - f_1'(x) - l'(x) - r'(x) \\ & + 2\varepsilon(x) - a_2(x)f_1(x) - a_2(x)l(x) - a_2(x)r(x) = 0. \end{aligned} \right.$$

Nun folgt aus den Gleichungen (15) und (14):

$$l'(x) = \varepsilon_2(x, x) + \int_0^x \frac{\partial \varepsilon_2(\xi, x)}{\partial x} d\xi = \varepsilon(x) - a_2(x) \int_0^x \varepsilon(\xi) e^{-\int_{\xi}^x a_2(\xi) d\xi} d\xi,$$

d. h.

$$(21) \quad l'(x) = \varepsilon(x) - a_2(x)l(x).$$

Aus den Gleichungen (17) und (16) folgt hingegen:

$$\begin{aligned} r'(x) &= -\varepsilon_2(x, x) - \int_h^x \frac{\partial \varepsilon_2(\xi, x)}{\partial x} d\xi = \\ &= -\varepsilon(x) - a_2(x) \int_h^x \varepsilon(\xi) e^{-\int_{\xi}^x a_2(\xi) d\xi} d\xi, \end{aligned}$$

d. h.

$$(22) \quad r'(x) = -\varepsilon(x) + a_2(x)r(x).$$

Setzen wir die Werte für $l'(x)$ und $r'(x)$ aus den Gleichungen (21) und (22) in die Gleichung (20) ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon(x)}{dx} + \left[a_2(x) - \frac{a_2'(x)}{a_2(x)} \right] \varepsilon(x) - \frac{a_2(x)}{2} [a_2(x)f_1(x) + f_1'(x)] \\ - a_2^2(x)r(x) = 0, \end{aligned}$$

oder, wenn wir der Kürze halber setzen:

$$(23) \quad \frac{a_2(x)}{2} [a_2(x)f_1(x) + f_1'(x)] = Q(x),$$

und berücksichtigen, daß

$$\frac{d}{dx} \log_{\text{nat}} a_2(x) = \frac{a_2'(x)}{a_2(x)}$$

ist,

$$(24) \quad \frac{d\varepsilon(x)}{dx} + \left[a_2(x) - \frac{d}{dx} \log_{\text{nat}} a_2(x) \right] \varepsilon(x) - Q(x) - a_2^2(x)r(x) = 0.$$

Differentiieren wir nun diese Gleichung wieder nach x , so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \varepsilon(x)}{dx^2} + \left[a_2(x) - \frac{d}{dx} \log_{\text{nat}} a_2(x) \right] \frac{d \varepsilon(x)}{dx} \\ + \left[a_2'(x) - \frac{d^2}{dx^2} \log_{\text{nat}} a_2(x) \right] \varepsilon(x) - Q'(x) - 2 a_2(x) a_2'(x) r(x) \\ - a_2^2(x) r'(x) = 0 \end{aligned}$$

und mit Berücksichtigung der Gleichung (22)

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{d^2 \varepsilon(x)}{dx^2} + \left[a_2(x) - \frac{d}{dx} \log_{\text{nat}} a_2(x) \right] \frac{d \varepsilon(x)}{dx} \\ & + \left[a_2^2(x) + a_2'(x) - \frac{d^2}{dx^2} \log_{\text{nat}} a_2(x) \right] \varepsilon(x) - Q'(x) \\ & - a_2^2(x) \left[a_2(x) + 2 \frac{d}{dx} \log_{\text{nat}} a_2(x) \right] r(x) = 0. \end{aligned} \right.$$

Die Elimination der Größe $r(x)$ zwischen den Gleichungen (24) und (25) ergibt schließlich die Gleichung:

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{d^2 \varepsilon(x)}{dx^2} - 3 \frac{d}{dx} [\log_{\text{nat}} a_2(x)] \frac{d \varepsilon(x)}{dx} + \left\{ a_2'(x) \right. \\ & \quad \left. - a_2(x) \frac{d}{dx} \log_{\text{nat}} a_2(x) + 2 \left[\frac{d}{dx} \log_{\text{nat}} a_2(x) \right]^2 \right. \\ & \quad \left. - \frac{d^2}{dx^2} \log_{\text{nat}} a_2(x) \right\} \varepsilon(x) \\ & = Q'(x) - \left[a_2(x) + 2 \frac{d}{dx} \log_{\text{nat}} a_2(x) \right] Q(x), \end{aligned} \right.$$

welche die gesuchte Differentialgleichung des Strahlungsvorganges ist.

Diese Differentialgleichung ist linear und ihre Integrabilität hängt in erster Linie von der Funktion $a_2(x)$, d. h. von dem Absorptionsvermögen des vorgelagerten Mediums für die dunkle Strahlung ab. Wenn die Integration der obigen Differentialgleichung durchgeführt ist — wobei uns zur Bestimmung der beiden Integrationskonstanten und der Größe E_0 die Gleichungen (9), (19) und (24), welche in bezug auf diese drei Konstanten linear sind, zur Verfügung stehen —, so erhalten wir das Emissionsvermögen E_0 des Körpers K_0 und das Emissionsvermögen des vorgelagerten Mediums als Funktion von x . Der Strahlungszustand des ganzen Systems ist dadurch gegeben. Wenn nun die Gesetze der Abhängigkeit des Emissionsvermögens des Körpers K_0 und des vorgelagerten Mediums von deren Temperatur bekannt sind, so ist dadurch auch der Temperaturzustand des Systems eindeutig bestimmt.

Die integrablen Fälle der Differentialgleichung
des Strahlungsvorganges.

Fragen wir, wann die lineare Differentialgleichung (26) konstante Koeffizienten des Gliedes $\frac{d\varepsilon(x)}{dx}$ und $\varepsilon(x)$ aufweisen und ihre Integration demnach möglich sein wird. Die Bedingung, daß der Koeffizient des Gliedes $\frac{d\varepsilon(x)}{dx}$ konstant ist, liefert die Beziehung:

$$\log_{\text{nat}} a_2(x) = -c_2 x + C$$

oder

$$(27) \quad a_2(x) = a_0' e^{-c_2 x},$$

wobei a_0' und c_2 Konstanten sind. Nun ist aber in diesem Falle:

$$a_2'(x) = -c_2 a_0' e^{-c_2 x} = -c_2 a_2(x),$$

$$\frac{d}{dx} \log_{\text{nat}} a_2(x) = -c_2,$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \log_{\text{nat}} a_2(x) = 0,$$

so daß dadurch auch der Koeffizient des Gliedes $\varepsilon(x)$ konstant wird.

Wenn somit das Absorptionsvermögen für die dunkle Strahlung durch die Gleichung (27) darstellbar ist, so erhält die Differentialgleichung (26) des Strahlungsvorganges folgende Form:

$$(28) \quad \frac{d^2 \varepsilon(x)}{dx^2} + 3c_2 \frac{d\varepsilon(x)}{dx} + 2c_2^2 \varepsilon(x) = F(x),$$

wobei

$$(29) \quad F(x) = Q'(x) - [a_0' e^{-c_2 x} - 2c_2] Q(x)$$

ist, d. h. sie wird zu einer linearen Differentialgleichung mit konstanten Koeffizienten und ihre Integration kann nach bekannten Regeln erfolgen.

Die charakteristische Gleichung

$$r^2 + 3c_2 r + 2c_2^2 = 0$$

der zu (28) gehörigen homogenen Differentialgleichung hat folgende Wurzeln

$$r_1 = -c_2; \quad r_2 = -2c_2$$

und es ist somit das allgemeine Integral der Gleichung (28) dargestellt durch:

$$(30) \quad \begin{cases} \varepsilon(x) = C_1 e^{-c_1 x} + C_2 e^{-2c_2 x} + \frac{1}{c_2} e^{-c_2 x} \int F(x) e^{+c_2 x} dx \\ \quad - \frac{1}{c_2} e^{-2c_2 x} \int F(x) e^{2c_2 x} dx, \end{cases}$$

wo C_1 und C_2 die Integrationskonstanten bedeuten. Die im obigen Ausdrucke enthaltenen Quadraturen sind, wie man sich leicht überzeugen kann, in endlicher Form durchführbar.

Spezielle Fälle.

Folgende Spezialfälle des soeben behandelten Problems sind wegen der Einfachheit ihrer Lösung besonders charakteristisch.

Erster Fall. Das Absorptionsvermögen $a_1(x)$ für die lichte Strahlung ist jenem für die dunkle Strahlung gleich und durch den Ausdruck (27) darstellbar. Es ist also:

$$(31) \quad a_1(x) = a_2(x) = a_0 e^{-cx}.$$

Dann folgt aus der Gleichung (18):

$$f_1(x) = J_h e^{\frac{a_0}{h} \int_0^x e^{-cx} dx} + R_1 J_h e^{-\frac{a_0}{h} \int_0^x e^{-cx} dx} - a_0 \int_0^x e^{-cx} dx e^{-\frac{a_0}{h} \int_0^x e^{-cx} dx},$$

d. h.

$$f_1'(x) = J_h a_0 e^{-cx} e^{\frac{a_0}{h} \int_0^x e^{-cx} dx} - R_1 J_h a_0 e^{-cx} e^{-\frac{a_0}{h} \int_0^x e^{-cx} dx} - a_0 \int_0^x e^{-cx} dx e^{-\frac{a_0}{h} \int_0^x e^{-cx} dx}.$$

Die Gleichung (23) liefert:

$$Q(x) = \frac{a_0}{2} e^{-cx} \left[a_0 e^{-cx} f_1(x) + f_1'(x) \right],$$

d. h.

$$Q(x) = J_h a_0^2 e^{-2cx} e^{\frac{a_0}{h} \int_0^x e^{-cx} dx}.$$

Es ist also:

$$Q'(x) = (-2c + a_0 e^{-cx}) Q(x),$$

so daß mit Rücksicht auf (29) die Gleichung

$$F(x) = 0$$

folgt.

Das allgemeine Integral der Differentialgleichung des Strahlungsvorganges reduziert sich in diesem Fall auf:

$$(32) \quad \varepsilon(x) = C_1 e^{-cx} + C_2 e^{-2cx}.$$

Zweiter Fall. Die Absorptionsvermögen des Mediums für die dunkle und für die lichte Strahlung sind konstant und verschieden, d. h.

$$(33) \quad a_2(x) = a_0'; \quad a_1(x) = a_0.$$

Dann folgt aus den Gleichungen (18) und (23):

$$f_1'(x) = \frac{a_0}{a_0'} J_h e^{a_0(x-h)} + \frac{a_0}{a_0'} R_1 J_h e^{-a_0(x+h)},$$

d. h.

$$f_1'(x) = \frac{a_0^2}{a_0'} J_h e^{a_0(x-h)} - \frac{a_0^2}{a_0'} R_1 J_h e^{-a_0(x+h)},$$

$$Q(x) = \frac{a_0'}{2} [a_0' f_1(x) + f_1'(x)],$$

d. h.

$$Q(x) = \frac{a_0}{2} J_h [(a_0' + a_0) e^{a_0(x-h)} + (a_0' - a_0) R_1 e^{-a_0(x+h)}].$$

Es ist also

$$Q'(x) = \frac{a_0^2}{2} J_h [(a_0' + a_0) e^{a_0(x+h)} - (a_0' - a_0) R_1 e^{-a_0(x+h)}],$$

so daß mit Rücksicht auf (29)

$$F(x) = Q'(x) - a_0' Q(x),$$

$$F(x) = \frac{1}{2} J_h a_0 (a_0^2 - a_0'^2) \left[e^{a_0(x-h)} + R_1 e^{-a_0(x+h)} \right]$$

wird und die Differentialgleichung (28) des Strahlungsvorganges die Form

$$(34) \quad \frac{d^2 \varepsilon(x)}{dx^2} = \frac{1}{2} J_h a_0 (a_0^2 - a_0'^2) \left[e^{a_0(x-h)} + R_1 e^{-a_0(x+h)} \right]$$

erhält, deren Integration uns die Gleichung

$$(35) \quad \varepsilon(x) = \frac{1}{2a_0} J_h (a_0^2 - a_0'^2) \left[e^{a_0(x-h)} + R_1 e^{-a_0(x+h)} \right] + C_1 x + C_2$$

liefert.

Dritter Fall. Die Absorptionsvermögen des Mediums für die dunkle und für die lichte Strahlung sind konstant und einander gleich, d. h.

$$(36) \quad a_1(x) = a_2(x) = a_0.$$

Dann liefert die Gleichung (35):

$$(37) \quad \varepsilon(x) = C_1 x + C_2.$$

Die Gleichungen (9), (19) und (24) ergeben in diesem Falle für $x = 0$:

$$(38) \quad \begin{cases} E_0 - A_1 J_h e^{-a_0 h} - A_2 W = 0, \\ \frac{2}{a_0} C_2 - J_h e^{-a_0 h} - R J_h e^{-a_0 h} - W - E_0 - R_2 W = 0, \\ C_1 + a_0 C_2 - a_0^2 J_h e^{-a_0 h} - a_0^2 W = 0, \end{cases}$$

wobei wir

$$W = \int_0^h (C_1 x + C_2) e^{-a_0 x} dx$$

gesetzt haben.

Durch Addition und Subtraktion der ersten zwei Gleichungen (38) folgen, mit Rücksicht auf die Gleichungen (1) und (2), die folgenden zwei ersten Gleichungen, während wir die dritte Gleichung (38) un geändert lassen.

$$(39) \quad \begin{cases} C_2 - a_0 J_h e^{-a_0 h} - a_0 W = 0, \\ a_0 E_2 - C_2 + a_0 R_1 J_h e^{-a_0 h} + a_0 R_2 W = 0, \\ C_1 + a_0 C_2 - a_0^2 J_h e^{-a_0 h} - a_0 W = 0. \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen folgt ohne Schwierigkeit

$$(40) \quad \begin{cases} C_1 = 0, \\ C_2 = a_0 J_h, \\ E_0 = [1 - R_2 - (R_1 - R_2) e^{-a_0 h}] J_h. \end{cases}$$

Es ist also:

$$(41) \quad \varepsilon(x) = a_0 J_h,$$

d. h. im absorbierendem Medium herrscht ein gleichmäßiger Strahlungs- und Temperaturzustand.

Wenn

$$R_2 = R_1$$

ist, so erhalten wir

$$E_0 = (1 - R_1) J_h.$$

Dieser letztere Wert für E_0 würde sich auch bei gänzlicher Abwesenheit des absorbierenden Mediums ergeben haben.

(Eingegangen 20. Dezember 1913.)

6. Über
*die Möglichkeit ungedämpfter Schwingungen
 nach der Maxwell-Lorentzschen Theorie
 und über die Plancksche Strahlungstheorie;
 von C. W. Oseen.*

1. Manche Autoren — als erster wohl Planck — haben in der letzten Zeit die Ansicht ausgesprochen, daß ein Elektron in einem Atom ungedämpfte Schwingungen ausführen kann.¹⁾ Ob diese Ansicht sich mit der Maxwell-Lorentzschen Theorie vereinbaren läßt, darüber scheint man noch nicht einig zu sein. Planck vertritt die Meinung, daß ein Widerspruch zwischen seiner Hypothese und der Elektronentheorie vorhanden ist, daß dieser aber sich nur auf solche Raumgebiete erstreckt, die im Innern oder an der Oberfläche eines Oszillators liegen.²⁾ Auch Debye und Sommerfeld scheinen in der Annahme ungedämpfter Schwingungen einen prinzipiellen Widerspruch gegen die Elektronentheorie zu sehen.³⁾ Andererseits benutzten Einstein und Stern die Maxwellschen Gleichungen, um die Bewegung eines ungedämpften Dipoles zu berechnen.⁴⁾ Bei dieser Sachlage schien es mir von Interesse zu sein, nachzuprüfen, ob und — wenn ja — wo ein Widerspruch zwischen der Annahme ungedämpfter Schwingungen und den Grundlagen der Elektronentheorie besteht. Mein Ergebnis kann ich folgendermaßen zusammenfassen: Kein Widerspruch besteht zwischen der Annahme ungedämpfter Schwingungen und den Maxwell-Lorentzschen Gleichungen oder der Lorentzschen Hypothese, daß die elektrischen und

1) Betreffs der experimentellen Tatsachen, welche für diese Annahme sprechen, vergleiche man: E. Marx und K. Lichtenacker, *Ann. der Phys.* **41.** p. 124. 1913.

2) M. Planck, *Ann. d. Phys.* **37.** p. 644. 1912.

3) P. Debye u. A. Sommerfeld, *Ann. d. Phys.* **41.** p. 873. 1913.

4) A. Einstein u. O. Stern, *Ann. d. Phys.* **40.** p. 551. 1913.

magnetischen Feldstärken sich durch retardierte Potentiale darstellen lassen. — Ich behaupte mit anderen Worten: Wenn F eine beliebige geschlossene Fläche ist und wenn n eine beliebige positive Zahl ist, so kann man unendlich viele Paare von Vektorfunktionen E, H angeben, welche, auf die in der Lorentzschen Theorie geforderte Weise, durch retardierte Potentiale darstellbar sind, wo die elektrischen Massen nur innerhalb F vorkommen, welche überdies periodische Funktionen von t mit der Frequenz n sind und welche endlich eine Strahlung darstellen, die ohne Energiezufuhr in unbegrenzter Zeit fort dauern kann. Daß dies stets dann möglich ist, wenn n hinreichend groß ist, das geht schon aus der von Herglotz gefundenen Tatsache hervor, daß ein kugelförmiges, starres, mit Flächenladung versehenes Elektron ungedämpfte Schwingungen um einen festgehaltenen Durchmesser ausführen kann. Was wir zu zeigen haben, ist also, daß es auch dann möglich ist, wenn n beliebig klein ist.

Wenn die erwähnte Tatsache zugunsten der Planckschen Strahlungstheorie zu sprechen scheint, so erwächst von einer anderen Seite eine Schwierigkeit für diese Theorie. Ich glaube in der Tat beweisen zu können, daß die Plancksche Theorie implizit die Annahme involviert, daß die Maxwell'schen Gleichungen, nicht nur in einem Resonator oder in der Umgebung desselben, sondern im ganzen Raume ungültig sind.

2. In seiner Kritik der Maxwell-Lorentz'schen Theorie macht Ritz¹⁾ dem Poyntingschen Satze den Vorwurf, daß er nicht zum Ausdruck bringe, daß die Energie eines isolierten Systems konstant ist, sondern im Gegenteil es als möglich erscheinen läßt, daß die Energie durch Strahlung von außen wächst. Daß dieser Vorwurf unberechtigt ist, erkennt man sofort, wenn man bedenkt, daß der Poyntingsche Satz ganz allgemein gelten soll, somit auch in solchen, leicht angebbaren Fällen, wo tatsächlich eine Energiezufuhr von äußeren elektromagnetischen Massen stattfindet. Immerhin scheint es mir nicht ohne Interesse zu sein, daß man für den Fall, wo elektrische Massen nur innerhalb einer geschlossenen Fläche F

1) W. Ritz, Werke. p. 344.

vorkommen, aus der Maxwell'schen Theorie einen Ausdruck für die ausgestrahlte Energie berechnen kann, der unmittelbar erkennen läßt, daß diese Energie niemals negativ ist. Als die im Momente t_1 ausgestrahlte Energie bezeichne ich dabei diejenige Energie, die im Momente $t_1 + T$, wo T sehr groß ist, durch eine Kugel mit dem Radius cT , deren Mittelpunkt innerhalb F liegt, pro Sekunde ausgestrahlt wird. Für diese Energie erhält man, wie ich unten zeige, in Lorentz'schen Einheiten¹⁾ den sehr einfachen Ausdruck:

$$(1) \quad \frac{1}{16\pi^2 c} \int U^2 d\Omega,$$

wo $d\Omega$ ein Öffnungswinkel in der Richtung des Einheitsvektors l ist und wo:

$$(2) \quad \left\{ U = \int_F \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial t} \wedge df \right) \wedge l + \frac{\partial E}{\partial t} \wedge df - \left(\frac{\partial E}{\partial t} \wedge df \times l \right) l \right\}^2 \right\}_{t=t_1 + \frac{1}{c}(r_0 \times l)},$$

oder:

$$(3) \quad U = \frac{1}{c} \int_{V_{Fi}} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\varrho v) \wedge l \right) dv \quad \left. \vphantom{\int_{V_{Fi}}} \right|_{t=t_1 + \frac{1}{c}(r_0 \times l)},$$

oder endlich:

$$(4) \quad \left\{ U = \int_{V_{Fi}} (\text{rot } \varrho v) dv - \int_F (\varrho v \wedge df) \right\}_{t=t_1 + \frac{1}{c}(r_0 \times l)}.$$

In diesen Formeln ist O das Zentrum der Kugel, welche wir zur Berechnung der Ausstrahlung benutzen, $r_0 = O \rightarrow df$ oder $= O \rightarrow dv$. Der Vektor df wird nach außen gezogen. V_{Fi} ist der von F eingeschlossene Raumbereich.

Die Formeln (1) und (2) setzen nur voraus, daß außerhalb F die Maxwell'schen Gleichungen für den Äther bestehen und daß eine Energiezufuhr vom unendlich Fernen ausgeschlossen ist, (3) und (4) überdies, daß innerhalb F die Maxwell-Lorentz'schen Gleichungen gelten.

1) H. A. Lorentz. Enzyklopädie d. math. Wiss. V. 13.

2) Ich benutze die bequemen, von Burali-Forti und Marcolongo eingeführten Zeichen \times und \wedge für skalare und vektorielle Multiplikation.

3. F sei eine geschlossene, von t unabhängige Fläche, P_0 und P zwei Punkte, von denen P_0 außerhalb F liegt, $r = P_0 \rightarrow P$, ε eine kleine Länge, $V_{Fa}(\varepsilon)$ der durch die Flächen (F) und $r = \varepsilon$ begrenzte, unendlich ausgedehnte Raumbereich. Die Maxwell-Lorentzischen Gleichungen lauten in Lorentz-schen Einheiten:

$$\operatorname{rot} H = \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} E = -\frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t}, \quad \operatorname{div} E = 0, \quad \operatorname{div} H = 0.$$

$E, H; E', H'$ seien zwei in $V_{Fa}(\varepsilon)$ reguläre Lösungen dieser Gleichungen. Wir nehmen an, daß für genügend große r , $E' = H' = 0$. Wir haben:

$$\operatorname{div}(H \wedge E' - E \wedge H') = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (E \times E' + H \times H')$$

und also:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{c} \int_{V_{Fa}(\varepsilon)} (E \times E' + H \times H') dv - \frac{1}{c} \int_{V_{Fa}(\varepsilon)} (E \times E' + H \times H') dv \\ &= - \int_{\tau}^{t_0} dt \int_F (H \wedge E' - E \wedge H') \times df - \int_{\tau}^{t_0} dt \int_{r=\varepsilon} (H \wedge E' - E \wedge H') \times df. \end{aligned}$$

Wir setzen für $r > c(t_0 - t)$: $E' = H' = 0$; für $r < c(t_0 - t)$:

$$E' = -\frac{1}{c} \frac{\partial A'}{\partial t} - \nabla \varphi', \quad H' = \operatorname{rot} A',$$

$$A' = -\frac{a}{r} \left(t_0 - t - \frac{r}{c} \right)^2, \quad \varphi' = -\frac{1}{r^2} (a \times r) \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{1}{r} \left(t_0 - t - \frac{r}{c} \right)^2 \right\},$$

wo a ein konstanter Vektor ist. Der Grenzübergang $\varepsilon = 0$ ergibt:

$$\begin{aligned} & 4\pi \int_{\frac{1}{2}}^{t_0} (t_0 - t)^2 (a \times E)_{P_0} dt - \frac{4\pi}{9} (t_0 - \tau)^2 (a \times E)_{P_0, \tau} \\ &= \frac{1}{2} \int_{V_{Fa}} \left(E \times \frac{\partial E'}{\partial t} + H \times \frac{\partial H'}{\partial t} \right) dv - \frac{1}{2} \int_F \int_{\tau}^{t_0} \left(\frac{\partial E'}{\partial t} \wedge H - \frac{\partial H'}{\partial t} \wedge E \right) \times df \\ & \quad V_{Fa} = \lim_{\varepsilon=0} V_{Fa}(\varepsilon). \end{aligned}$$

Folglich, nach dreimaliger Differentiation nach t_0 , wenn wir noch die Lorentzsche Hypothese hinzuziehen, nach welcher die sehr entfernten Teile des Raumes keinen Beitrag zu $E(P_0, t_0)$ geben können:

$$4\pi(a \times E)_{P_0 t_0} = -\frac{1}{2} \int_F \frac{d^2}{dt_0^2} \int_r^{t_0} \left(\frac{\partial E'}{\partial t_0} \wedge H - \frac{\partial H'}{\partial t_0} \wedge E \right) \times df,$$

oder, nach Ausführung der Derivationen:

$$4\pi(a \times E)_{P_0 t_0} = \frac{1}{c} \int_F \left[\frac{1}{r^2} \left\{ (r \wedge a) \wedge r \right\} \times \left(\frac{\partial H}{\partial t} \wedge df \right) + \frac{1}{r^3} (r \wedge a) \times \left(\frac{\partial E}{\partial t} \wedge df \right) \right]_{t_0 - \frac{r}{c}} + \dots,$$

wo r der Vektor $P_0 \rightarrow df$ ist und wo die mit ... angedeuteten Glieder bei wachsendem r höchstens von der Größenordnung K/r^2 sind. — Wir haben ebenso:

$$4\pi(a \times H)_{P_0 t_0} = \frac{1}{c} \int_F \left[\frac{1}{r^2} (r \wedge a) \times \left(\frac{\partial H}{\partial t} \wedge df \right) - \frac{1}{r^3} \left\{ (r \wedge a) \wedge r \right\} \times \left(\frac{\partial E}{\partial t} \wedge df \right) \right]_{t_0 - \frac{r}{c}} + \dots$$

O sei ein Punkt innerhalb F , l ein Einheitsvektor, der von O nach P_0 weist, A ein konstanter Vektor. Wir setzen einmal $a = a_1 = A \wedge l$ und andererseits $a = a_2 = l \wedge (A \wedge l)$. Wir bilden dann:

$$16\pi^2 \{ (a_1 \times E)(a_2 \times H) - (a_2 \times E)(a_1 \times H) \}_{P_0 t_0} = 16\pi^2 \{ A^2 - (A \times l)^2 \} E \wedge H \times l_{P_0 t_0}.$$

Es kommt nach einfachen Umformungen, und wenn wir berücksichtigen, daß bei großem r mit genügender Annäherung $r/|r| = -l$:

$$16\pi^2 (E \wedge H \times l)_{P_0 t_0} = \frac{1}{c^2} \iint_F \left\{ \left(\frac{\partial H_1}{\partial t_1} \wedge df_1 \right) \wedge l + \frac{\partial E_1}{\partial t_1} \wedge df_1 - \left(\frac{\partial E_1}{\partial t} \wedge df_1 \times l \right) l \right\} \times \left\{ \left(\frac{\partial H_2}{\partial t_2} \wedge df_2 \right) \wedge l + \frac{\partial E_2}{\partial t_2} \wedge df_2 - \left(\frac{\partial E_2}{\partial t} \wedge df_2 \times l \right) l \right\} \frac{1}{r_1 r_2},$$

$$t_1 = t_0 - \frac{r_1}{c}$$

$$t_2 = t_0 - \frac{r_2}{c}$$

$$E_1 = E(df_1) \text{ usw.}$$

$$r_1 = P_0 \rightarrow df_1, \quad r_2 = P_0 \rightarrow df_2.$$

Um O als Mittelpunkt schlagen wir eine Kugel mit sehr

großem Radius $R = cT$. Für die durch diese Kugel, im Momente t_0 , pro Sekunde ausgestrahlte Energie bekommen wir den Ausdruck:

$$c \int (E \wedge H \times dS)_{t=t_0} = \frac{1}{16\pi^2 c} \int U^2 d\Omega,$$

wo:

$$U = \int_F \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial t} \wedge df \right) \wedge l + \frac{\partial E}{\partial t} \wedge df - \left(\frac{\partial E}{\partial t} \wedge df \times l \right) \right\}_{t=t_0-T+\frac{1}{c}(r_0 \times l) = t_1 + \frac{1}{c}(r_0 \times l)}.$$

Damit haben wir die Formeln (1) und (2) bewiesen. Um zu (3) und (4) zu gelangen, wollen wir annehmen, daß die Funktionen E und H auch innerhalb der Fläche F geklärt sind. Wir setzen:

$$\text{rot } H - \frac{1}{c} \frac{\partial E}{\partial t} = P, \quad \text{rot } E + \frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t} = z.$$

Wir haben dann¹⁾:

$$U = \int_{V_{Fi}} \left\{ \frac{\partial P}{\partial t} \wedge l - \frac{\partial z}{\partial t} + \left(\frac{\partial z}{\partial t} \times l \right) l \right\} dv_{t=t_1+\frac{1}{c}(r_0 \times l)}.$$

Nach der Lorentzschen Theorie ist überall $z = 0$ und $P = 1/c \varrho v$. Dann folgt:

$$U = \frac{1}{c} \int_{V_{Fi}} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\varrho v) \wedge l \right) dv_{t=t_1+\frac{1}{c}(r_0 \times l)}.$$

Da:

$$\begin{aligned} \text{rot} \left(\varrho v_{t=t_1+\frac{1}{c}(r_0 \times l)} \right) &= (\text{rot } \varrho v)_{t=t_1+\frac{1}{c}(r_0 \times l)} \\ &\quad - \frac{1}{c} \left(\frac{\partial (\varrho v)}{\partial t} \wedge l \right)_{t=t_1+\frac{1}{c}(r_0 \times l)}, \end{aligned}$$

so haben wir auch

$$U = \int_{V_{Fi}} (\text{rot } \varrho v) dv_{t=t_1+\frac{1}{c}(r_0 \times l)} - \int_F (\varrho v \wedge df)_{t=t_1+\frac{1}{c}(r_0 \times l)}.$$

4. Als Beispiel betrachten wir die Rotationen eines kugelförmigen, starren, mit Flächenladung versehenen Elektrons

1) Betreffs solcher Rechnungen vergleiche man z. B. W. v. Ignatowsky, Die Vektorenanalysis I, Kap. III.

um einen festgehaltenen Durchmesser. Wir nennen die Flächendichte ε , den Radius a , den Mittelpunkt O und setzen

$$v = (A \wedge r_0) \operatorname{Re}. (e^{i s t}),$$

wo A ein konstanter Vektor ist. Wir bekommen:

$$\begin{aligned} U &= \frac{\varepsilon a^2}{c} \operatorname{Re}. \left\{ i s e^{i s t} \int (A \wedge r_0) \wedge l e^{\frac{i s}{c} (r_0 \times l)} \frac{d S}{a^2} \right\} \\ &= \frac{\varepsilon a^2}{c} \operatorname{Re}. \left\{ i s e^{i s t} \left[\int (A \times l) r_0 e^{\frac{i s}{c} (r_0 \times l)} d \Omega_{r_0} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \int A (r_0 \times l) e^{\frac{i s}{c} (r_0 \times l)} d \Omega_{r_0} \right] \right\}. \end{aligned}$$

Man hat

$$\begin{aligned} \int r_0 e^{\frac{i s}{c} (r_0 \times l)} d \Omega_{r_0} &= l \int (r_0 \times l) e^{\frac{i s}{c} (r_0 \times l)} d \Omega_{r_0} \\ &= 2 \pi a l \int_0^\pi \sin \vartheta \cos \vartheta e^{\frac{i a s}{c} \cos \vartheta} d \vartheta \\ &= -2 \pi i a l \left[\frac{\partial}{\partial x} \int_0^\pi e^{i x \cos \vartheta} \sin \vartheta d \vartheta \right]_{x=\frac{a s}{c}} = 4 \pi a l \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\sin x}{x} \right)_{x=\frac{a s}{c}}. \end{aligned}$$

Folglich:

$$U = \frac{4 \pi \varepsilon a^3}{c} \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\sin x}{x} \right)_{x=\frac{a s}{c}} \{ A - (A \times l) l \} \operatorname{Re}. \{ -i s e^{i s t} \}.$$

Wir suchen die Bedingungen dafür, daß die Schwingungen des Elektrons ohne Dämpfung verlaufen. Dafür ist notwendig, daß U für alle l und t_1 verschwindet, d. h. daß

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\sin x}{x} \right)_{x=\frac{a s}{c}} = 0.$$

Dies ergibt

$$\operatorname{tg} \frac{a s}{c} = \frac{a s}{c},$$

was mit einem bekannten Resultat von Herglotz übereinstimmt.

5. Wir können jetzt den Beweis der in der Einleitung aufgestellten Behauptung erbringen. O sei ein beliebiger Punkt innerhalb F , $r_0 = a_1$ und $r_0 = a_2$ zwei ganz im Innern von F gelegene Kugeln. Wir belegen diese mit den Flächen-

lichten ε_1 und ε_2 und nehmen an, daß sie um eine durch O gezogene Achse rotieren können. Die Geschwindigkeit eines Punktes der Kugel $r_0 = a_1$ sei

$$(A \wedge r_0) \operatorname{Re.} (k_1 e^{i\omega t}),$$

und diejenige der Kugel $r_0 = a_2$:

$$(A \wedge r_0) \operatorname{Re.} (k_2 e^{i\omega t}),$$

wo k_1 und k_2 vorläufig unbestimmte Konstanten sind. Wir suchen die Bedingungen dafür, daß die Schwingungen ohne Ausstrahlung verlaufen. Es ergibt sich:

$$k_1 \varepsilon_1 a_1^3 \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\sin x}{x} \right)_{x = \frac{a_1 s}{c}} + k_2 \varepsilon_2 a_2^3 \left(\frac{\partial}{\partial x} \frac{\sin x}{x} \right)_{x = \frac{a_2 s}{c}} = 0,$$

oder:

$$\frac{k_2}{k_1} = - \frac{\varepsilon_1 a_1}{\varepsilon_2 a_2} \frac{\sin \frac{a_1 s}{c} - \frac{a_1 s}{c} \cos \frac{a_1 s}{c}}{\sin \frac{a_2 s}{c} - \frac{a_2 s}{c} \cos \frac{a_2 s}{c}}.$$

Wenn $a_1 s/c$ und $a_2 s/c$ klein sind, so haben wir mit genügender Annäherung:

$$\frac{k_2}{k_1} = - \frac{\varepsilon_1 a_1^4}{\varepsilon_2 a_2^4}.$$

Wir bemerken, daß unser Ergebnis gar nicht wesentlich davon abhängt, daß wir die elektrischen Massen flächenhaft verteilt haben. Wenn zwei kugelförmige, symmetrisch aufgebaute Elektronen um einen gemeinsamen Durchmesser mit einer beliebigen Frequenz schwingen, so kann man diese Schwingungen stets so anordnen, daß sie ohne Ausstrahlung verlaufen.

6. In diesem Paragraphen wollen wir das Ergebnis des letzten Paragraphen bestätigen und ferner die Eigenschaften eines schwingenden Gebildes untersuchen, das — wie der Plancksche Resonator — ohne Energiezufuhr ungedämpfte Schwingungen mit beliebiger Frequenz ausführen kann und trotzdem in Einklang mit der Elektronentheorie steht. — Wir stellen zunächst die Bewegungsgleichungen zweier starren, kugelförmigen, mit Flächenladungen versehenen, konzentrischen Elektronen auf, die um denselben Durchmesser rotieren können. Es kommt, wenn wir die Ladungen e_1 und e_2 , die Radien a_1 und a_2 nennen und wenn $a_1 \geq a_2$ ist.¹⁾

1) Man vergleiche hierzu A. Sommerfeld, Gött. Nachr. 1904.

$$\begin{aligned}
& \frac{e_1^2}{24 \pi a_1^3 c} \int_0^{\frac{2 a_1}{c}} \frac{\partial^2 \vartheta_1(t-\tau)}{\partial \tau^2} (2 a_1^2 - c^2 \tau^2) d\tau \\
& + \frac{e_1 e_2}{24 \pi a_1 a_2 c} \int_0^{\frac{1}{c}(a_1 + a_2)} \frac{\partial^2 \vartheta_2(t-\tau)}{\partial \tau^2} (a_1^2 + a_2^2 - c^2 \tau^2) d\tau = N_1, \\
& \frac{e_1 e_2}{24 \pi a_1 a_2 c} \int_0^{\frac{1}{c}(a_1 + a_2)} \frac{\partial^2 \vartheta_1(t-\tau)}{\partial \tau^2} (a_1^2 + a_2^2 - c^2 \tau^2) d\tau \\
& + \frac{e_2^2}{24 \pi a_2^3 c} \int_0^{\frac{2 a_2}{c}} \frac{\partial^2 \vartheta_2(t-\tau)}{\partial \tau^2} (2 a_2^2 - c^2 \tau^2) d\tau = N_2,
\end{aligned}$$

wo N_1 und N_2 die äußeren Drehmomente sind. — Wir suchen diese so zu bestimmen, daß die Annahmen:

$$\vartheta_1 = k_1 e^{i s t}, \quad \vartheta_2 = k_2 e^{i s t}$$

unsere Gleichungen befriedigen. Es kommt, wenn wir:

$$\begin{aligned}
\frac{e_1}{a_1} \left(\sin \frac{a_1 s}{c} - \frac{a_1 s}{c} \cos \frac{a_1 s}{c} \right) &= S_1, \\
\frac{e_2}{a_2} \left(\sin \frac{a_2 s}{c} - \frac{a_2 s}{c} \cos \frac{a_2 s}{c} \right) &= S_2,
\end{aligned}$$

setzen:

$$\begin{aligned}
\frac{c e_1}{6 \pi a_1 s} \left(1 + \frac{a_1 s i}{c} \right) (k_1 S_1 + k_2 S_2) e^{i s \left(t - \frac{a_1}{c} \right)} &= N_1, \\
\frac{c S_2}{6 \pi s} \left\{ \frac{k_1 e_1}{a_1} \left(1 + \frac{a_1 s i}{c} \right) e^{-\frac{a_1 s i}{c}} + \frac{k_2 e_2}{a_2} \left(1 + \frac{a_2 s i}{c} \right) e^{-\frac{a_2 s i}{c}} \right\} e^{i s t} &= N_2.
\end{aligned}$$

Folglich, wenn:

$$\begin{aligned}
k_1 S_1 + k_2 S_2 &= 0, \\
N_1 = 0, \quad N_2 &= -\frac{c k_2}{6 \pi s} \frac{S_2}{S_1} \left\{ \left(1 + \frac{a_1 a_2 s^2}{c^2} \right) \frac{\sin \frac{(a_1 - a_2) s}{c}}{c} \right. \\
&\quad \left. - \frac{(a_1 - a_2) s}{c} \cos \frac{(a_1 - a_2) s}{c} \right\} e^{i s t}.
\end{aligned}$$

oder wenn $S_1 = k_2 = 0$:

$$N_1 = 0, \quad N_2 = \frac{c k_1 e_1 S_2}{6 \pi s a_1} \left(\cos \frac{a_1 s}{c} + \frac{a_1 s}{c} \sin \frac{a_1 s}{c} \right).$$

Das erste Drehmoment ist Null. Die Arbeitsleistung des zweiten Drehmomentes während einer Schwingungsperiode ist

ebenfalls Null. Damit haben wir das im vorigen Paragraphen erhaltene Resultat wieder gefunden.

Wir wollen jetzt annehmen, daß das innere Elektron mit einer mechanischen Masse starr verbunden ist. L_2 sei das Trägheitsmoment dieser Masse um die Rotationsachse. Außerdem schreiben wir dem Elektron eine potentielle Energie $\frac{1}{2} M_2 \vartheta^2$ zu. L_2 und M_2 wählen wir so, daß sie der Bedingung:

$$L_2 s_0^2 - M_2 + \frac{c}{6\pi s_0} \frac{S_2(s_0)}{S_1(s_0)} \left\{ \left(1 + \frac{a_1 a_2}{c^2} s_0^2 \right) \sin \frac{(a_1 - a_2) s_0}{c} - \frac{(a_1 - a_2) s_0}{c} \cos \frac{(a_1 - a_2) s_0}{c} \right\} = 0$$

genügen. Das so erhaltene Gebilde kann, ohne Energiezufuhr, ungedämpfte Schwingungen mit beliebiger Frequenz ausführen. Überdies besitzt es eine ungedämpfte Eigenschwingung mit der Frequenz s_0 . In diesen beiden Beziehungen verhält es sich ganz wie der Plancksche Resonator.

Wir wollen jetzt die Schwingungen unseres Systems in einem Strahlungsfelde untersuchen. Wir müssen zu dem Zweck die Drehmomente einer äußeren Welle berechnen. O sei der Mittelpunkt der Elektronen, r_0 der Vektor $O \rightarrow P$, A ($|A| = 1$) die Rotationsachse, u , v_1 und v_2 drei gegen einander senkrechte Einheitsvektoren, f_1 und f_2 zwei skalare Konstanten. Wir können dann eine ebene Welle durch die Gleichungen:

$$(5) \quad \begin{cases} E(P) = (v_1 f_1 + v_2 f_2) e^{is \left(t - \frac{1}{c} (r_0 \times u) \right)}, \\ H(P) = (v_2 f_1 - v_1 f_2) e^{is \left(t - \frac{1}{c} (r_0 \times u) \right)} \end{cases}$$

definieren. Die Berechnung der Drehmomente ergibt:

$$N_1 = \frac{c^2 i}{s^2} (f_2 v_1 - f_1 v_2) \times A S_1 e^{ist},$$

$$N_2 = \frac{c^2 i}{s^2} (f_2 v_1 - f_1 v_2) \times A S_2 e^{ist}.$$

Wir schließen aus diesen Ausdrücken, daß wir die Bewegungsgleichungen durch die Annahmen:

$$\vartheta_2 = 0, \quad \vartheta_1 = \frac{6\pi a_1 s c i}{e_1 \left(1 + \frac{a_1 s^2}{c} \right)} (f_2 v_1 - f_1 v_2) \times A e^{is \left(t + \frac{a_1}{c} \right)}$$

befriedigen können.

Da man ein beliebiges Strahlungsfeld während einer gegebenen Zeit, $0 \leq t \leq T$, durch Superposition von Gliedern von der Form (5) zusammensetzen kann, so folgt, daß ein Strahlungsfeld überhaupt nicht die Bewegung des inneren Elektrons beeinflußt. Wir können auch sagen: eine äußere Welle erregt nicht die ungedämpften Schwingungen, deren unser System fähig ist, weder die Eigenschwingung noch die erzwungenen Schwingungen. Die ungedämpften Eigenschwingungen, welche bei kleinem positiven t stattfinden, bleiben ohne Zuwachs oder Abnahme bestehen. Wenn wir unter Absorption von elektromagnetischer Energie einen Übergang derselben in mechanische Energie verstehen, so können wir endlich auch sagen: Unser Gebilde absorbiert nicht, es zerstreut nur die Energie eines Strahlungsfeldes.

Der Plancksche Resonator weist in einem Strahlungsfelde ein völlig verschiedenes Verhalten auf. Wir bemerken, daß unser System, aber nicht der Plancksche Resonator im Einklang mit dem Kirchhoffschen Satze steht.

7. Wir haben einen Widerspruch zwischen dem Verhalten eines Planckschen Resonator und demjenigen eines speziellen, den Gesetzen der Elektronentheorie gehorchenden, schwingenden Systemes gefunden. Es liegt nahe zu fragen, ob dieser Widerspruch sich nur auf unser spezielles System bezieht oder ob wir hier einen Widerspruch zwischen der Planckschen und der Maxwell-Lorentzschen Theorie gefunden haben. Man zeigt unschwer, daß letzteres der Fall ist.

Wir beweisen zunächst den folgenden Satz. Wenn ein Resonator nicht zu emittieren vermag und wenn man eine solche, den Resonator umschließende, geschlossene Fläche finden kann, daß außerhalb derselben, — sofern nicht andere Oszillatoren oder Resonatoren vorhanden sind — die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen gelten, dann vermag der Resonator auch nicht Energie zu absorbieren.

R sei ein Resonator der nicht zu emittieren vermag, F_R eine geschlossene Fläche von der im Satze angegebenen Art. O sei ein Oszillator außerhalb F_R , F_O eine Kugelfläche mit dem Zentrum in O und mit dem Radius A . Wir nehmen an, daß außerhalb F_R und F_O die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen für den Äther gelten. Wir wollen annehmen, daß O

vor $t = 0$ und nach $t = \tau$ in Ruhe ist, aber zwischen $t = 0$ und $t = \tau$ durch F_0 Energie emittiert. Dabei soll $c\tau$ kleiner als die kleinste Entfernung zwischen F_0 und F_R sein. Wir bestimmen diejenige Energiemenge, welche während der Zeit

$$\frac{R}{c} < t < \frac{R}{c} + \tau$$

durch die Kugel strömt, welche den Mittelpunkt O und den sehr großen Radius $R + A$ hat. Nach (1) und (2) bekommen wir dafür den Ausdruck:

$$\frac{1}{16\pi^2 c} \int_{\frac{R}{c}}^{\frac{R}{c} + \tau} dt \int U^2 d\Omega,$$

$$U = \int_{F_0 + F_R} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial t} \wedge df \right) \wedge l + \frac{\partial E}{\partial t} \wedge df - \left(\frac{\partial E}{\partial t} \wedge df \times l \right) l \right\}_{t - \frac{R+A}{c} + \frac{1}{c} (r_0 \times l)}$$

Wir setzen auf F_R : $E = E_0 + E_R$, $H = H_0 + H_R$, wo E_0 und H_0 diejenigen Anteile von E und H sind, welche wir auf F_R haben würden, wenn die Maxwellschen für den Äther auch innerhalb F_R gültig wären, und E_R und H_R von R herühren. Nun hat man offenbar:

$$\int_{F_R} \left\{ \left(\frac{\partial H_0}{\partial t} \wedge df \right) \wedge l + \frac{\partial E_0}{\partial t} \wedge df - \left(\frac{\partial E_0}{\partial t} \wedge df \times l \right) l \right\}_{t - \frac{R+A}{c} + \frac{1}{c} (r_0 \times l)} = 0.$$

Wenn R keine Energie abzugeben vermag, hat man ferner:

$$\int_{F_R} \left\{ \left(\frac{\partial H_R}{\partial t} \wedge df \right) \wedge l + \frac{\partial E_R}{\partial t} \wedge df - \left(\frac{\partial E_R}{\partial t} \wedge df \times l \right) l \right\}_{t - \frac{R+A}{c} + \frac{1}{c} (r_0 \times l)} = 0.$$

Folglich strömt während der Zeit $R/c < t < R/c + \tau$ die Energiemenge:

$$\frac{1}{16\pi^2 c} \int_{\frac{R}{c}}^{\frac{R}{c} + \tau} dt \int U^2 d\Omega,$$

$$U = \int_{V_0} \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial t} \wedge df \right) \wedge l + \frac{\partial E}{\partial t} \wedge df - \left(\frac{\partial E}{\partial t} \wedge df \times l \right) l \right\}_{t = \frac{\bar{R} + A}{c} + \frac{1}{c} (r_0 \times l)}$$

durch die Kugel $r_0 = \bar{R} + A$. Das ist genau dieselbe Energiemenge, welche durch die Kugel strömen würde, wenn der Resonator R nicht existierte. Eine Energieabsorption hat also nicht stattgefunden.

Gegen die Anwendung dieses Satzes auf den Planckschen Resonator kann man den Einwand erheben, daß dieser tatsächlich — obwohl nur intermittierend — Energie emittieren soll. Man sieht aber leicht, daß dieser Einwand nicht stichhaltig ist. Wir können den Oszillator O in eine solche Entfernung von R bringen, daß — selbst wenn die Emission quantenhaft verläuft — die Intensität der Strahlung in der Umgebung von R so klein wird, daß die Zeit, welche der Resonator R braucht, um ein Energiequantum zu absorbieren und somit auch die Zeit, während welcher er nur absorbiert, nicht emittiert, beliebig groß wird.

Ich glaube also behaupten zu können: wenn die Plancksche Auffassung von der Wirkungsweise eines Resonators die Wahrheit trifft, so sind die Maxwellschen Gleichungen nicht nur im Resonator oder in der Umgebung desselben, sondern im ganzen Raume ungültig.

Ich will schließlich ausdrücklich hervorheben, daß der hier dargelegte Widerspruch zwischen der Planckschen Theorie und den Maxwellschen Gleichungen nichts mit der Quantenhypothese zu tun hat, sondern ausschließlich darauf beruht, daß der Plancksche Resonator — gegen den Kirchhoffschen Satz — Energie absorbiert, ohne gleichzeitig zu emittieren.

(Eingegangen 1. Dezember 1913.)

**7. Die elektrischen Bedingungen beim Übergang
vom Bogen- zum Funkenspektrum;
von P. Ludewig.**

Die von Hrn. La Rosa in diesen Annalen erschienene Notiz¹⁾ zu meiner unter dem obigen Titel veröffentlichten Habilitationsarbeit²⁾ ist wohl nur dadurch möglich geworden, daß Hr. La Rosa nicht die eigentliche Habilitationsarbeit eingesehen, sondern nur den — als solchen besonders gekennzeichneten — *Auszug* in den Annalen gelesen hat. Der erste Teil der Habilitationsarbeit enthält nämlich eine ausführliche Zusammenstellung der bisherigen Literatur über den behandelten Gegenstand und bespricht daher auch die wichtige Arbeit³⁾ von Hrn. La Rosa über die Umwandlung des Spektrums des selbsttönenden Bogens. Dieser Teil ist aus Raummangel in den Annalen fortgelassen.

Was die Resultate meiner Arbeit selbst betrifft, so möchte ich betonen, daß meine Experimentaluntersuchung auf Grund *neuer* Versuchsergebnisse den geschlossenen Beweis für die am Schluß gegebenen Resultate liefert. Daß diese zum Teil mit einigen von Hrn. La Rosa gelegentlich ohne diesen ausführlichen experimentellen Nachweis gezogenen Schlüssen übereinstimmen, ist recht erfreulich.

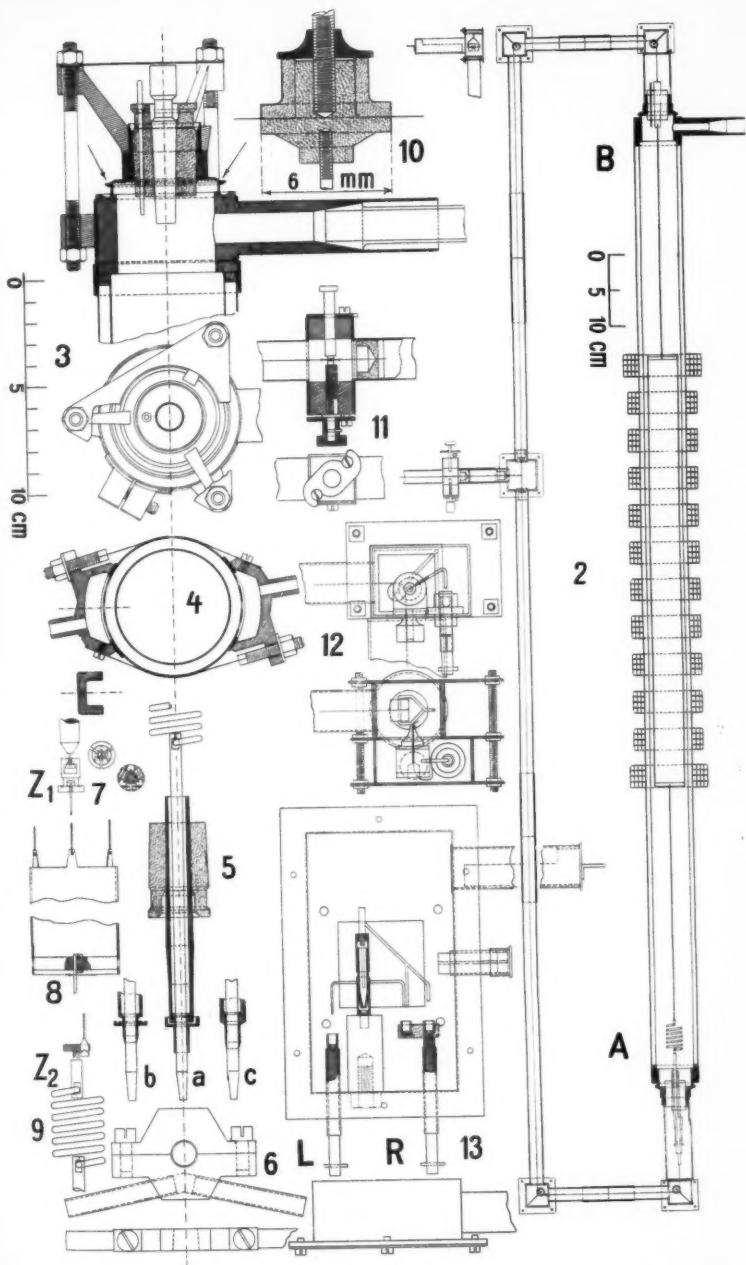
Freiberg i. S., Physikalisches Institut der Königl. Sächs. Bergakademie.

1) M. La Rosa, Ann. d. Phys. 42. p. 1589. 1913.

2) P. Ludewig, Freiburger Habilitationsarbeit u. Ann. d. Phys. 42. p. 643. 1913.

3) M. La Rosa, Ann. d. Phys. 29. p. 249. 1909.

(Eingegangen 21. Januar 1914.)



H. Hörig.



